

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-146575

(43)Date of publication of application : 07.06.1996

(51)Int.Cl.

G03C 7/38

G03C 7/00

G03C 7/00

(21)Application number : 06-305751

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1994

(72)Inventor : KAWAGISHI TOSHIO
NAKAMINE TAKESHI
MOTOKI MASUSHI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a silver halide color photosensitive material forming an image having a good coloring property and a high density and excellent in the preservation stability of the image by containing a specific 1H-pyrazole [1, 5-b] [1, 2, 4] triazole coupler.

CONSTITUTION: The 1H-pyrazole [1, 5-b] [1, 2, 4] triazole coupler expressed by the formula I is contained. In the formula I, R1 indicates the hydrogen atom, halogen atom, or substituent, L1 indicates the connecting group of (n+1) valence, L2 indicates the group expressed by the formula II, X indicates the hydrogen atom, halogen atom, or the group releasable by the coupling reaction to an aromatic primary amine developing agent oxidant, and (n) indicates 1 or 2. When (n) is 2, two L2 may be the same or different. In the formula II, A1-A4 indicate -O-, -S-, -NR2-, -N(R2)CO-CON(R2)-respectively, R2 indicates the hydrogen atom, alkyl group, aryl group, or acil group, B1-B3 indicate the alkylene group or allylene group respectively, B4 indicates the alkyl group or aryl group, (a)-(g) indicate 0 or 1, and (h) indicates 1.



I

— (A1), (A2), (A3), (A4), (B1), (B2), (B3), (B4), (C1), (C2), (C3), (C4), (C5), (C6), (C7), (C8), (C9), (C10), (C11), (C12), (C13), (C14), (C15), (C16), (C17), (C18), (C19), (C20), (C21), (C22), (C23), (C24), (C25), (C26), (C27), (C28), (C29), (C30), (C31), (C32), (C33), (C34), (C35), (C36), (C37), (C38), (C39), (C40), (C41), (C42), (C43), (C44), (C45), (C46), (C47), (C48), (C49), (C50), (C51), (C52), (C53), (C54), (C55), (C56), (C57), (C58), (C59), (C60), (C61), (C62), (C63), (C64), (C65), (C66), (C67), (C68), (C69), (C70), (C71), (C72), (C73), (C74), (C75), (C76), (C77), (C78), (C79), (C80), (C81), (C82), (C83), (C84), (C85), (C86), (C87), (C88), (C89), (C90), (C91), (C92), (C93), (C94), (C95), (C96), (C97), (C98), (C99), (C100), (C101), (C102), (C103), (C104), (C105), (C106), (C107), (C108), (C109), (C110), (C111), (C112), (C113), (C114), (C115), (C116), (C117), (C118), (C119), (C120), (C121), (C122), (C123), (C124), (C125), (C126), (C127), (C128), (C129), (C130), (C131), (C132), (C133), (C134), (C135), (C136), (C137), (C138), (C139), (C140), (C141), (C142), (C143), (C144), (C145), (C146), (C147), (C148), (C149), (C150), (C151), (C152), (C153), (C154), (C155), (C156), (C157), (C158), (C159), (C160), (C161), (C162), (C163), (C164), (C165), (C166), (C167), (C168), (C169), (C170), (C171), (C172), (C173), (C174), (C175), (C176), (C177), (C178), (C179), (C180), (C181), (C182), (C183), (C184), (C185), (C186), (C187), (C188), (C189), (C190), (C191), (C192), (C193), (C194), (C195), (C196), (C197), (C198), (C199), (C200), (C201), (C202), (C203), (C204), (C205), (C206), (C207), (C208), (C209), (C210), (C211), (C212), (C213), (C214), (C215), (C216), (C217), (C218), (C219), (C220), (C221), (C222), (C223), (C224), (C225), (C226), (C227), (C228), (C229), (C230), (C231), (C232), (C233), (C234), (C235), (C236), (C237), (C238), (C239), (C240), (C241), (C242), (C243), (C244), (C245), (C246), (C247), (C248), (C249), (C250), (C251), (C252), (C253), (C254), (C255), (C256), (C257), (C258), (C259), (C260), (C261), (C262), (C263), (C264), (C265), (C266), (C267), (C268), (C269), (C270), (C271), (C272), (C273), (C274), (C275), (C276), (C277), (C278), (C279), (C280), (C281), (C282), (C283), (C284), (C285), (C286), (C287), (C288), (C289), (C290), (C291), (C292), (C293), (C294), (C295), (C296), (C297), (C298), (C299), (C300), (C301), (C302), (C303), (C304), (C305), (C306), (C307), (C308), (C309), (C310), (C311), (C312), (C313), (C314), (C315), (C316), (C317), (C318), (C319), (C320), (C321), (C322), (C323), (C324), (C325), (C326), (C327), (C328), (C329), (C330), (C331), (C332), (C333), (C334), (C335), (C336), (C337), (C338), (C339), (C340), (C341), (C342), (C343), (C344), (C345), (C346), (C347), (C348), (C349), (C350), (C351), (C352), (C353), (C354), (C355), (C356), (C357), (C358), (C359), (C360), (C361), (C362), (C363), (C364), (C365), (C366), (C367), (C368), (C369), (C370), (C371), (C372), (C373), (C374), (C375), (C376), (C377), (C378), (C379), (C380), (C381), (C382), (C383), (C384), (C385), (C386), (C387), (C388), (C389), (C390), (C391), (C392), (C393), (C394), (C395), (C396), (C397), (C398), (C399), (C400), (C401), (C402), (C403), (C404), (C405), (C406), (C407), (C408), (C409), (C410), (C411), (C412), (C413), (C414), (C415), (C416), (C417), (C418), (C419), (C420), (C421), (C422), (C423), (C424), (C425), (C426), (C427), (C428), (C429), (C430), (C431), (C432), (C433), (C434), (C435), (C436), (C437), (C438), (C439), (C440), (C441), (C442), (C443), (C444), (C445), (C446), (C447), (C448), (C449), (C450), (C451), (C452), (C453), (C454), (C455), (C456), (C457), (C458), (C459), (C460), (C461), (C462), (C463), (C464), (C465), (C466), (C467), (C468), (C469), (C470), (C471), (C472), (C473), (C474), (C475), (C476), (C477), (C478), (C479), (C480), (C481), (C482), (C483), (C484), (C485), (C486), (C487), (C488), (C489), (C490), (C491), (C492), (C493), (C494), (C495), (C496), (C497), (C498), (C499), (C500), (C501), (C502), (C503), (C504), (C505), (C506), (C507), (C508), (C509), (C510), (C511), (C512), (C513), (C514), (C515), (C516), (C517), (C518), (C519), (C520), (C521), (C522), (C523), (C524), (C525), (C526), (C527), (C528), (C529), (C530), (C531), (C532), (C533), (C534), (C535), (C536), (C537), (C538), (C539), (C540), (C541), (C542), (C543), (C544), (C545), (C546), (C547), (C548), (C549), (C550), (C551), (C552), (C553), (C554), (C555), (C556), (C557), (C558), (C559), (C560), (C561), (C562), (C563), (C564), (C565), (C566), (C567), (C568), (C569), (C570), (C571), (C572), (C573), (C574), (C575), (C576), (C577), (C578), (C579), (C580), (C581), (C582), (C583), (C584), (C585), (C586), (C587), (C588), (C589), (C590), (C591), (C592), (C593), (C594), (C595), (C596), (C597), (C598), (C599), (C600), (C601), (C602), (C603), (C604), (C605), (C606), (C607), (C608), (C609), (C610), (C611), (C612), (C613), (C614), (C615), (C616), (C617), (C618), (C619), (C620), (C621), (C622), (C623), (C624), (C625), (C626), (C627), (C628), (C629), (C630), (C631), (C632), (C633), (C634), (C635), (C636), (C637), (C638), (C639), (C640), (C641), (C642), (C643), (C644), (C645), (C646), (C647), (C648), (C649), (C650), (C651), (C652), (C653), (C654), (C655), (C656), (C657), (C658), (C659), (C660), (C661), (C662), (C663), (C664), (C665), (C666), (C667), (C668), (C669), (C670), (C671), (C672), (C673), (C674), (C675), (C676), (C677), (C678), (C679), (C680), (C681), (C682), (C683), (C684), (C685), (C686), (C687), (C688), (C689), (C690), (C691), (C692), (C693), (C694), (C695), (C696), (C697), (C698), (C699), (C700), (C701), (C702), (C703), (C704), (C705), (C706), (C707), (C708), (C709), (C710), (C711), (C712), (C713), (C714), (C715), (C716), (C717), (C718), (C719), (C720), (C721), (C722), (C723), (C724), (C725), (C726), (C727), (C728), (C729), (C730), (C731), (C732), (C733), (C734), (C735), (C736), (C737), (C738), (C739), (C740), (C741), (C742), (C743), (C744), (C745), (C746), (C747), (C748), (C749), (C750), (C751), (C752), (C753), (C754), (C755), (C756), (C757), (C758), (C759), (C760), (C761), (C762), (C763), (C764), (C765), (C766), (C767), (C768), (C769), (C770), (C771), (C772), (C773), (C774), (C775), (C776), (C777), (C778), (C779), (C780), (C781), (C782), (C783), (C784), (C785), (C786), (C787), (C788), (C789), (C790), (C791), (C792), (C793), (C794), (C795), (C796), (C797), (C798), (C799), (C800), (C801), (C802), (C803), (C804), (C805), (C806), (C807), (C808), (C809), (C810), (C811), (C812), (C813), (C814), (C815), (C816), (C817), (C818), (C819), (C820), (C821), (C822), (C823), (C824), (C825), (C826), (C827), (C828), (C829), (C830), (C831), (C832), (C833), (C834), (C835), (C836), (C837), (C838), (C839), (C840), (C841), (C842), (C843), (C844), (C845), (C846), (C847), (C848), (C849), (C850), (C851), (C852), (C853), (C854), (C855), (C856), (C857), (C858), (C859), (C860), (C861), (C862), (C863), (C864), (C865), (C866), (C867), (C868), (C869), (C870), (C871), (C872), (C873), (C874), (C875), (C876), (C877), (C878), (C879), (C880), (C881), (C882), (C883), (C884), (C885), (C886), (C887), (C888), (C889), (C890), (C891), (C892), (C893), (C894), (C895), (C896), (C897), (C898), (C899), (C900), (C901), (C902), (C903), (C904), (C905), (C906), (C907), (C908), (C909), (C910), (C911), (C912), (C913), (C914), (C915), (C916), (C917), (C918), (C919), (C920), (C921), (C922), (C923), (C924), (C925), (C926), (C927), (C928), (C929), (C930), (C931), (C932), (C933), (C934), (C935), (C936), (C937), (C938), (C939), (C940), (C941), (C942), (C943), (C944), (C945), (C946), (C947), (C948), (C949), (C950), (C951), (C952), (C953), (C954), (C955), (C956), (C957), (C958), (C959), (C960), (C961), (C962), (C963), (C964), (C965), (C966), (C967), (C968), (C969), (C970), (C971), (C972), (C973), (C974), (C975), (C976), (C977), (C978), (C979), (C980), (C981), (C982), (C983), (C984), (C985), (C986), (C987), (C988), (C989), (C990), (C991), (C992), (C993), (C994), (C995), (C996), (C997), (C998), (C999), (C1000), (C1001), (C1002), (C1003), (C1004), (C1005), (C1006), (C1007), (C1008), (C1009), (C1010), (C1011), (C1012), (C1013), (C1014), (C1015), (C1016), (C1017), (C1018), (C1019), (C1020), (C1021), (C1022), (C1023), (C1024), (C1025), (C1026), (C1027), (C1028), (C1029), (C1030), (C1031), (C1032), (C1033), (C1034), (C1035), (C1036), (C1037), (C1038), (C1039), (C1040), (C1041), (C1042), (C1043), (C1044), (C1045), (C1046), (C1047), (C1048), (C1049), (C1050), (C1051), (C1052), (C1053), (C1054), (C1055), (C1056), (C1057), (C1058), (C1059), (C1060), (C1061), (C1062), (C1063), (C1064), (C1065), (C1066), (C1067), (C1068), (C1069), (C1070), (C1071), (C1072), (C1073), (C1074), (C1075), (C1076), (C1077), (C1078), (C1079), (C1080), (C1081), (C1082), (C1083), (C1084), (C1085), (C1086), (C1087), (C1088), (C1089), (C1090), (C1091), (C1092), (C1093), (C1094), (C1095), (C1096), (C1097), (C1098), (C1099), (C1100), (C1101), (C1102), (C1103), (C1104), (C1105), (C1106), (C1107), (C1108), (C1109), (C1110), (C1111), (C1112), (C1113), (C1114), (C1115), (C1116), (C1117), (C1118), (C1119), (C1120), (C1121), (C1122), (C1123), (C1124), (C1125), (C1126), (C1127), (C1128), (C1129), (C1130), (C1131), (C1132), (C1133), (C1134), (C1135), (C1136), (C1137), (C1138), (C1139), (C1140), (C1141), (C1142), (C1143), (C1144), (C1145), (C1146), (C1147), (C1148), (C1149), (C1150), (C1151), (C1152), (C1153), (C1154), (C1155), (C1156), (C1157), (C1158), (C1159), (C1160), (C1161), (C1162), (C1163), (C1164), (C1165), (C1166), (C1167), (C1168), (C1169), (C1170), (C1171), (C1172), (C1173), (C1174), (C1175), (C1176), (C1177), (C1178), (C1179), (C1180), (C1181), (C1182), (C1183), (C1184), (C1185), (C1186), (C1187), (C1188), (C1189), (C1190), (C1191), (C1192), (C1193), (C1194), (C1195), (C1196), (C1197), (C1198), (C1199), (C1200), (C1201), (C1202), (C1203), (C1204), (C1205), (C1206), (C1207), (C1208), (C1209), (C1210), (C1211), (C1212), (C1213), (C1214), (C1215), (C1216), (C1217), (C1218), (C1219), (C1220), (C1221), (C1222), (C1223), (C1224), (C1225), (C1226), (C1227), (C1228), (C1229), (C1230), (C1231), (C1232), (C1233), (C1234), (C1235), (C1236), (C1237), (C1238), (C1239), (C1240), (C1241), (C1242), (C1243), (C1244), (C1245), (C1246), (C1247), (C1248), (C1249), (C1250), (C1251), (C1252), (C1253), (C1254), (C1255), (C1256), (C1257), (C1258), (C1259), (C1260), (C1261), (C1262), (C1263), (C1264), (C1265), (C1266), (C1267), (C1268), (C1269), (C1270), (C1271), (C1272), (C1273), (C1274), (C1275), (C1276), (C1277), (C1278), (C1279), (C1280), (C1281), (C1282), (C1283), (C1284), (C1285), (C1286), (C1287), (C1288), (C1289), (C1290), (C1291), (C1292), (C1293), (C1294), (C1295), (C1296), (C1297), (C1298), (C1299), (C1300), (C1301), (C1302), (C1303), (C1304), (C1305), (C1306), (C1307), (C1308), (C1309), (C1310), (C1311), (C1312), (C1313), (C1314), (C1315), (C1316), (C1317), (C1318), (C1319), (C1320), (C1321), (C1322), (C1323), (C1324), (C1325), (C1326), (C1327), (C1328), (C1329), (C1330), (C1331), (C1332), (C1333), (C1334), (C1335), (C1336), (C1337), (C1338), (C1339), (C1340), (C1341), (C1342), (C1343), (C1344), (C1345), (C1346), (C1347), (C1348), (C1349), (C1350), (C1351), (C1352), (C1353), (C1354), (C1355), (C1356), (C1357), (C1358), (C1359), (C1360), (C1361), (C1362), (C1363), (C1364), (C1365), (C1366), (C1367), (C1368), (C1369), (C1370), (C1371), (C1372), (C1373), (C1374), (C1375), (C1376), (C1377), (C1378), (C1379), (C1380), (C1381), (C1382), (C1383), (C1384), (C1385), (C1386), (C1387), (C1388), (C1389), (C1390), (C1391), (C1392), (C1393), (C1394), (C1395), (C1396), (C1397), (C1398), (C1399), (C1400), (C1401), (C1402), (C1403), (C1404), (C1405), (C1406), (C1407), (C1408), (C1409), (C1410), (C1411), (C1412), (C1413), (C1414), (C1415), (C1416), (C1417), (C1418), (C1419), (C1420), (C1421), (C1422), (C1423), (C1424), (C1425), (C1426), (C1427), (C1428), (C1429), (C1430), (C1431), (C1432), (C1433), (C1434), (C1435), (C1436), (C1437), (C1438), (C1439), (C1440), (C1441), (C1442), (C1443), (C1444), (C1445), (C1446), (C1447), (C1448), (C1449), (C1450), (C1451), (C1452), (C1453), (C1454), (C1455), (C1456), (C1457), (C1458), (C1459), (C1460), (C1461), (C1462), (C1463), (C1464), (C1465), (C1466), (C1467), (C1468), (C1469), (C1470), (C1471), (C1472), (C1473), (C1474), (C1475), (C1476), (C1477), (C1478), (C1479), (C1480), (C1481), (C1482), (C1483), (C1484), (C1485), (C1486), (C1487), (C1488), (C1489), (C1490), (C1491), (C1492), (C1493), (C1494), (C1495), (C1496), (C1497), (C1498), (C1499), (C1500), (C1501), (C1502), (C1503), (C1504), (C1505), (C1506), (C1507), (C1508), (C1509), (C1510), (C1511), (C1512), (C1513), (C1514), (C1515), (C1516), (C1517), (C1518), (C1519), (C1520), (C1521), (C1522), (C1523), (C1524), (C1525), (C1526), (C1527), (C1528), (C1529), (C1530), (C1531), (C1532), (C1533), (C1534), (C1535), (C1536), (C1537), (C1538), (C1539), (C1540), (C1541), (C1542), (C1543), (C1544), (C1545), (C1546), (C1547), (C1548), (C1549), (C1550), (C1551), (C1552), (C1553), (C1554), (C1555), (C1556), (C1557), (C1558), (C1559), (C1560), (C1561), (C1562), (C1563), (C1564), (C1565), (C1566), (C1567), (C1568), (C1569), (C1570), (C1571), (C1572), (C1573), (C1574), (C1575), (C1576), (C1577), (C1578), (C1579), (C1580), (C1581), (C1582), (C1583), (C1584), (C1585), (C1586), (C1587), (C1588), (C1589), (C1590), (C1591), (C1592), (C1593), (C1594), (C1595), (C1596), (C1597), (C1598), (C1599), (C1600), (C1601), (C1602), (C1603), (C1604), (C1605), (C1606), (C1607), (C1608), (C1609), (C1610), (C1611), (C1612), (C1613), (C1614), (C1615), (C1616), (C1617), (C1618), (C1619), (C1620), (C1621), (C1622), (C1623), (C1624), (C1625), (C1626), (C1627), (C1628), (C1629), (C1630), (C1631), (C1632), (C1633), (C1634), (C1635), (C1636), (C1637), (C1638), (C1639), (C1640), (C1641), (C1642), (C1643), (C1644), (C1645), (C1646), (C1647), (C1648), (C1649), (C1650), (C1651), (C1652), (C1653), (C1654), (C1655), (C1656), (C1657), (C1658), (C1659), (C1660), (C1661), (C1662), (C1663), (C1664), (C1665), (C1666), (C1667), (C1668), (C1669), (C1670), (C1671), (C1672), (C1673), (C1674), (C1675), (C1676), (C1677), (C1678), (C1679), (C1680), (C1681), (C1682), (C1683), (C1684), (C1685), (C1686), (C1687), (C1688), (C1689), (C1690), (C1691), (C1692), (C1693), (C1694), (C1695), (C1696), (C1697), (C1698), (C1699), (C1700), (C1701), (C1702), (C1703), (C1704), (C1705), (C1706), (C1707), (C1708), (C1709), (C1710), (C1711), (C1712), (C1713), (C1714), (C1715), (C1716), (C1717), (C1718), (C1719), (C1720), (C1721), (C1722), (C1723), (C1724), (C1725), (C1726), (C1727), (C1728), (C1729), (C1730), (C1731), (C1732), (C1733), (C1734

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-146575

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/38				
7/00	5 1 0			
	5 2 0			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願平6-305751

(22) 出願日 平成6年(1994)11月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 川岸 俊雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中峯 猛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 元木 益司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

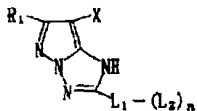
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

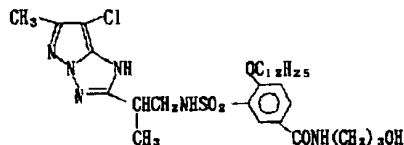
【目的】 発色性が高く、色像光堅牢性が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【構成】 以下の一般式の L_2 にヒドロキシル基を有する 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカブラーを含む。

【化1】



例

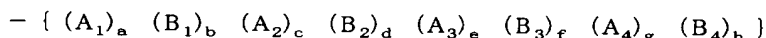
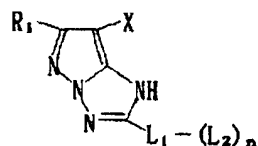


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表される1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカブラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)

【化1】

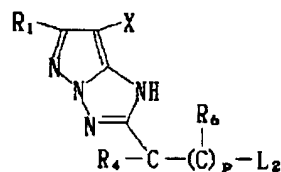


(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 はそれぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基又はアリーレン基を表し、 B_4 はアルキル基又はアリール基を表す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f および g は0または1を表し、 h は1を表す。ただし、 $a+b=0$ 、 $c+d=0$ 、 $e+f=0$ である。 L_2 で表される置換基中の R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 又は B_4 で表される基の少なくとも1つはヒドロキシル基で置換されたアルキレン基もしくはアルキル基、又はヒドロキシル基が置換したアルキルが結合したアリーレン基もしくはアリール基を表すが、 B_4 がヒドロキシル基が置換したアルキル基を表すとき、 B_4 が $-O-$ を介してアリール基に結合することはない。)

【請求項2】 請求項1の一般式 (I) で表される1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカブラーが下記一般式 (III) で表されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (III)

【化2】



(式中、 R_1 、 L_2 および R_4 は請求項1の R_1 、 L_2 および X と同じ意味の基を表し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基又はアリール基を表し、 p は0、1または2を表す。)



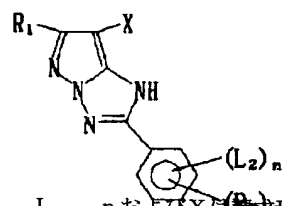
(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、 L_1 は $(n+1)$ 価の連結基を表し、 L_2 は下記一般式 (II) で表される基を表し、 X は水素原子、ハロゲン原子又は芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。 n は1又は2を表す。 n が2のとき、2個の L_2 は同じでも、異なってもよい。)

一般式 (II)

【請求項3】 請求項1の一般式 (I) で表される1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカブラーが下記一般式 (IV) で表されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IV)

【化3】

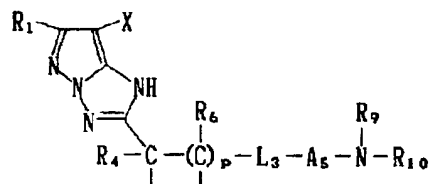


(式中、 R_1 、 L_2 、 n および X は請求項1の R_1 、 L_2 、 n および X と同じ意味を表し、 R_8 はベンゼン環に置換可能な基を表し、 q は0、1、2または3を表す。)

【請求項4】 請求項2の一般式 (III) で表される1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカブラーが下記一般式 (V) で表されることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (V)

【化4】

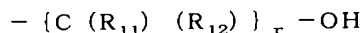


(式中、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 p および X は請求項2の R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 p および X と同じ意味の基を表し、 L_3 は下記一般式 (VI) で表される基を表し、 A_5 は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、 R_9 および R_{10} は水素原子又は下記一般式 (VII) で表される基を表す。ただし、 R_9 および R_{10} が同時に水素原子を表すことはない。)

一般式 (VI)

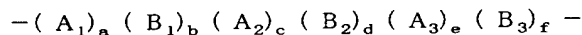
(式中、 A_1 、 A_2 および A_3 は、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基又はアリーレン基を表す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は 0 または 1 を表す。ただし、 $a-b=0$ 、 $c-d=0$ 、 $e-f=0$ とする。)

一般式 (VII)



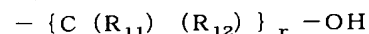
(式中、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ水素原子、アルキル基又は少なくとも 1 つのヒドロキシル基で置換されたアルキル基を表し、 r は 1~4 の整数を表す。)

【請求項 5】 請求項 3 の一般式 (IV) で表される 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール



(式中、 A_1 、 A_2 および A_3 は、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基又はアリーレン基を表す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は 0 又は 1 を表す。ただし、 $a-b=0$ 、 $c-d=0$ 、 $e-f=0$ とする。)

一般式 (VII)



(式中、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ水素原子、アルキル基又は少なくとも 1 つのヒドロキシル基で置換されたアルキル基を表し、 r は 1~4 の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、さらに詳しくは 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール系マゼンタカプラーを含有し、色再現性と発色性およびマゼンタ色素の光堅牢性を改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

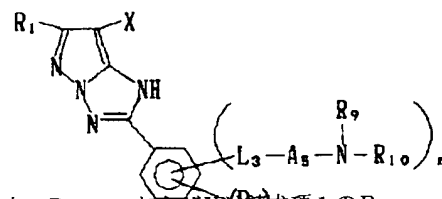
【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、芳香族第 1 級アミン現像主薬の酸化体とカップリング反応して、イエロー、マゼンタ、及びシアンにそれぞれ発色するカプラーを含有するものが一般的である。このうち、マゼンタカプラーとしては米国特許第 4, 540, 654 号等に記載された 1H-ピラゾロ [1, 5

カプラーが下記一般式 (VIII) で表されることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (VIII)

【化 5】



(式中、 R_1 、 n および X は請求項 1 の R_1 、 n および X と同じ意味を表し、 R_8 はベンゼン環に置換可能な基を表し、 q は 0、1、2 または 3 の整数を表す。 L_3 は下記一般式 (VI) で表される基を表し、 A_5 は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、 R_9 および R_{10} は水素原子又は下記一般式 (VII) で表される基を表す。ただし、 R_9 および R_{10} が同時に水素原子を表すことはない。)

一般式 (VI)

$-b$ [1, 2, 4] トリアゾールマゼンタカプラーが不要吸収の少ないマゼンタ色素を生成する点で好ましいことが知られている。しかしながら、該特許に記載された 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールマゼンタカプラーの具体的化合物はハロゲン化銀カラー写真感光材料に導入した場合の、発色性や色像保存性などに問題があり、それらの問題点を解決するために 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールの 2 位及び 6 位の置換基に種々の工夫を加えたカプラーが提案された。特に、特公平 3-80296、特開昭 61-65248、特公平 4-3860、同 5-39293、同 5-40892 号、特開平 6-222529 号及び同 6-222532 号等に記載された 1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールカプラーによって発色性の改良がなされたが、未だ十分とは言い難く、また生成するマゼンタ色画像の光堅牢性をさらに向上することが望まれていた。特に、カラー反転フィルムおよびカラーネガフィルムにおいては鮮鋭度を向上するために感光層をできるだけ薄層化することが望ましく、退色防止剤を併用しなくても十分な光堅牢性を有するカプラーの開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的の第一は、発色性が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。さらに、本発明の目的の第二は、色像光堅牢性が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記の課題は、下記一般式 (I) で表される 1H-ピラゾロ [1, 5-b]

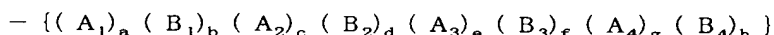
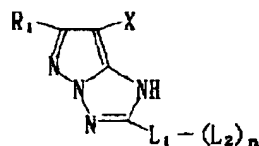
[1, 2, 4] トリアゾールカプラーを含有することを

特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

一般式 (I)

【0005】

【化6】



(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 はそれぞれ $-O$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレンスルホニル基を表す。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基又はアリーレン基を表し、 B_4 はアルキル基又はアリール基を表す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f および g は 0 または 1 を表し、 h は 1 を表す。ただし、 $a-b=0$ 、 $c-d=0$ 、 $e-f=0$ である。 L_2 で表される置換基中の R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 又は B_4 で表される基の少なくとも 1 つはヒドロキシル基で置換されたアルキレン基もしくはアルキル基、又はヒドロキシル基が置換したアルキルが結合したアリーレン基もしくはアリール基を表すが、 B_4 がヒドロキシル基が置換したアルキル基を表すとき、 B_4 が $-O-$ を介してアリール基に結合することはない。)

【0007】以下に本発明のカプラーについて詳しく説明する。一般式 (I) において、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1~32 の、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、1-オクチル、トリデシル)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3~8 のシクロアルキル基で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル、1-アダマンチル)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2~32 のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 から 32 のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1 から 32 の、5 から 8 員環のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル)、シアノ基、シリル基 (好ましくは炭素数 3~32 のシリル基で、例えば、トリメ

【0006】(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子または置換基を表し、 L_1 は $(n+1)$ 価の連結基を表し、 L_2 は下記一般式 (II) で表される基を表し、 X は水素原子、ハロゲン原子又は芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。 n は 1 又は 2 を表す。 n が 2 のとき、2 個の L_2 は同じでも、異なってもよい。)

一般式 (II)

チルシリル、トリエチルシリル、トシブチルシリル、 t -ブチルジメチルシリル、 t -ヘキシルジメチルシリル)、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-ブトキシ、2-ブトキシ、イソプロポキシ、 t -ブトキシ、ドデシルオキシ)、シクロアルキルオキシ基 (好ましくは炭素数 3 から 8 のシクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6~32 のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ)、

【0008】ヘテロ環オキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ)、シリルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、 t -ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~32 のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ドデカノイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~32 のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、 t -ブチルカルボニルオキシ)、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ (好ましくは炭素数 4~9 のシクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 7~32 のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のカルバモイルオキシ基で、例えば、 N 、 N -ジメチルカルバモイルオキシ、

【0009】 N -ブチルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のスルファモイルオキシ基で、例えば、 N 、 N -ジエチルスルファモイルオキシ、 N -プロピルスルファモイルオキシ)、アルカンスルホニルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32 のアルカンスルホニルオキシ基で、例えば、メタンスルホニルオキシ、ヘキサデカンスルホニルオキシ

シ)、アレーンスルホニルオキシ(好ましくは炭素数6～32のアレーンスルホニルオキシ基で、例えば、ベンゼンスルホニルオキシ)、アシル基(好ましくは炭素数1～32のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～32のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、シクロアルキルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～32のシクロアルキルオキシカルボニル基で、例えば、

【0010】シクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～32のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～32のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-エチル-N-オクチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N、N-ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6～32のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1～32のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数2～32のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～32のウレイド基で、例えば、ウレイド、N、N-ジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、イミド基(好ましくは炭素数10以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～32のアルコキシカルボニルアミノ基で、

【0011】例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～32のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1～32のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～32のスルファモイルアミノ基で、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1～32のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～32のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ)、アリールチオ基(好

ましくは炭素数6～32のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、

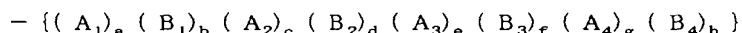
【0012】ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1～32のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1～32のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル)、アレーンスルフィニル(好ましくは炭素数6～32のアレーンスルフィニル基で、例えば、ベンゼンスルフィニル)、アルカンスルホニル基(好ましくは炭素数1～32のアルカンスルホニル基で、例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル)、アレーンスルホニル基(好ましくは炭素数6～32のアレーンスルホニル基で、例えば、ベンゼンスルホニル、1-ナフタレンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1～32のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)を表す。

【0013】 R_1 で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、シリル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、アルカンスルホニルオキシ基、アレーンスルホニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、スルホ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、スルファモイル基、ホスホニル基を挙げることができ、これらの基の好ましい炭素数及び具体例は R_1 で表される基の説明で挙げたものと同じである。

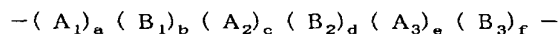
【0014】Xは水素原子、ハロゲン原子又は現像主薬酸化体との反応により離脱可能な基を表す。詳しくは、離脱可能な基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイルアミノ基、ヘテロ環基、アリールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基などを表す。ハ

ロゲン原子および離脱可能な基の好ましい範囲及び具体例は R_1 で表される基の説明で挙げたものと同じである。Xはこれら以外にアルデヒドまたはケトンを経て2分子の4当量カブラーが結合したビス形カブラーの場合もあり、またXは現像促進剤、現像抑制剤、脱銀促進剤またはロイコ色素などの写真有用基もしくはそれらの前駆体であってもよい。

【0015】 L_1 は $(n+1)$ 価の連結基を表す。詳しく



式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 はそれぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表し、これらの基の好ましい炭素数及び具体例は R_1 で表される基の説明で挙げたアルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基及びアレーンスルホニル基と同じである。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基（好ましくは主鎖の炭素数1～10、置換基も含めた炭素数が1～30のアルキレン基で、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）又はアリーレン基（好ましくは炭素数6～30のアリーレン基で、例えば、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、1, 2-ナフチレン、1, 4-ナフチレン）を表す。 B_4 はアルキル基又はアリール基を表し、これらのアルキル基及びアリール基の好ましい炭素数及び具体例は R_1 で表される基の説明で挙げたアルキル基およびアリール基と同じである。 R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 及び B_4 で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基は、 R_1 で表される基の好ましい置換基として挙げたものと同じである。 R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 又は B_4 で表される基の少なくとも1つはヒドロキシル基で置換されたアルキレン基もしくはアルキル基、又はヒドロキシル基が置換したアルキルが結合したアリーレン基もしくはアリール基を表すが、 B_4 がヒドロキシル基が置換したアルキル基を表すとき、



一般式(VI)において、 A_1 、 A_2 および A_3 はそれぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N(R_2)CON(R_3)-$ 、 $-OCON(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ を表し、 R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表し、これらの基の好ましい炭素数及び具体例は R_1 で表される基の説明で挙げたアルキル基、アリール基、アシル基、アルカンスルホ

ニル基及びアレーンスルホニル基と同じである。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基（好ましくは主鎖の炭素数1～10、置換基も含めた炭素数が1～30のアルキレン基で、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）又はアリーレン基（好ましくは炭素数6～30のアリーレン基で、例えば、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、1, 2-ナフチレン、1, 4-ナフチレン）、を表す。 R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 及び B_3 で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基は、 R_1 で

くは、炭素数1～20のアルカン、アルケンもしくはアルキン、または炭素数6～20のアレーンの水素原子を $(n+1)$ 個取り除いて結合手にした $(n+1)$ 価の連結基を表す。

【0016】 L_2 は下記一般式(II)で表される基を表す。

一般式(II)

B_4 が $-O-$ を介してアリール基に結合することはない。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f および g は0または1を表し、 h は1を表す。ただし、 $a-b=0$ 、 $c-d=0$ 、 $e-f=0$ である。 R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 又は B_4 で表される基はその置換基に $-CONHR_{21}$ 又は $-SO_2NHR_{21}$ を有してもよい。ここで、 R_{21} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0017】一般式(III)において、 R_1 、 L_2 およびXは一般式(I)における R_1 、 L_2 およびXと同じ意味の基を表す。 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、アルキル基（好ましくは炭素数1～20の、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル）又はアリール基（好ましくは炭素数6から20のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル）を表し、 p は0、1または2を表す。

【0018】一般式(IV)において、 R_1 、 L_2 、 n およびXは一般式(I)における R_1 、 L_2 、 n およびXと同じ意味の基を表す。 R_8 で表されるベンゼン環に置換可能な基は R_1 で表される基の説明で挙げた水素原子以外の原子又は置換基と同じ意味を表し、 q は0、1、2または3を表す。

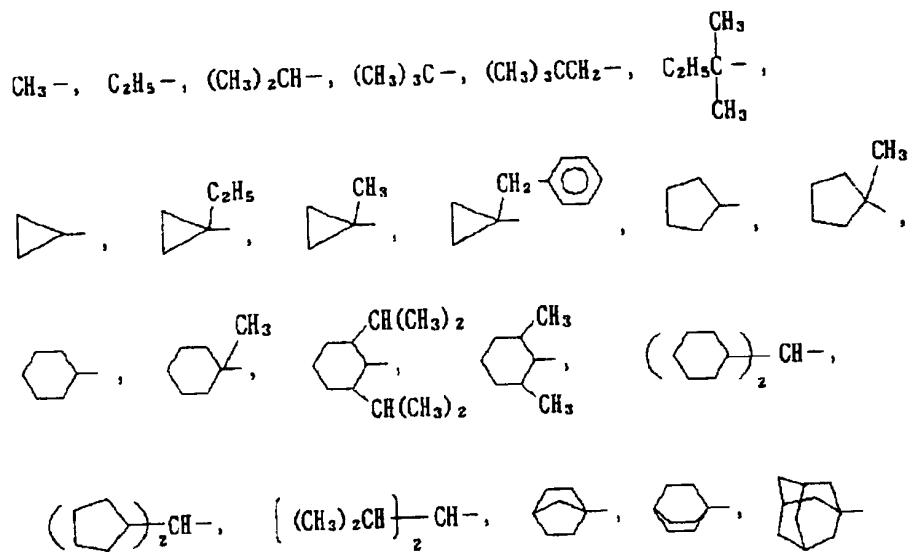
【0019】一般式(V)において、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 p およびXは一般式(III)で説明した R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 p およびXと同じ意味を表す。 L_3 は下記一般式(VI)で表される基を表す。

一般式(VI)

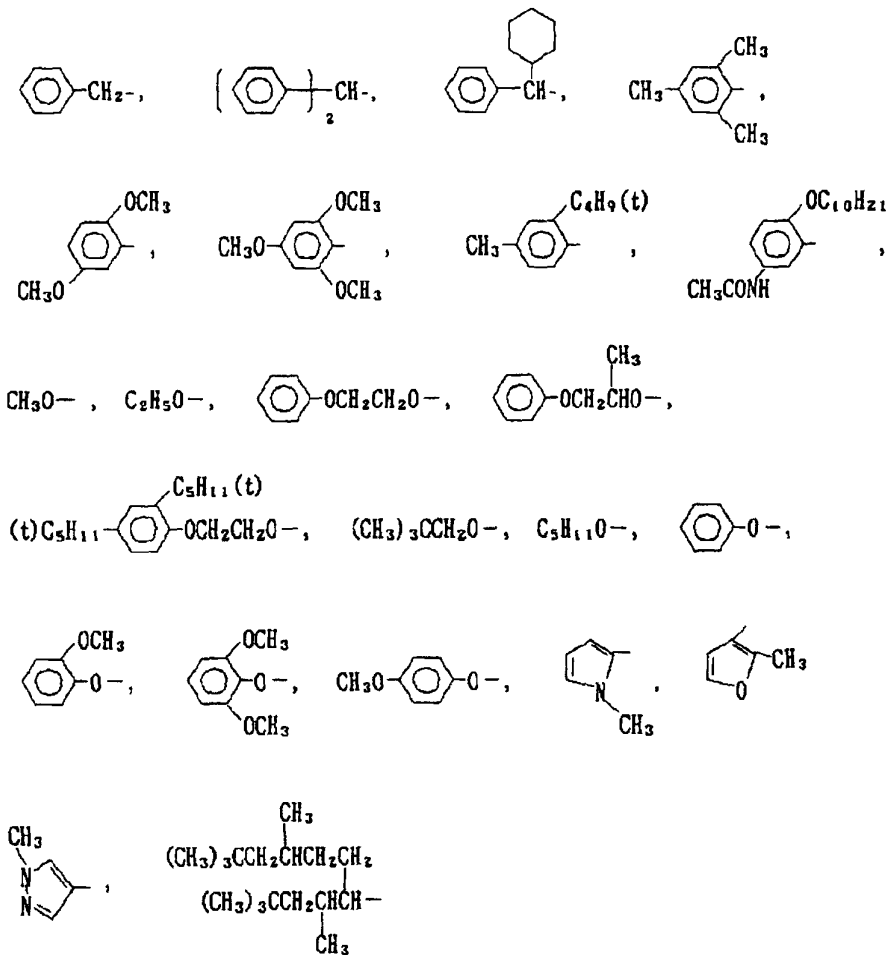
ニル基及びアレーンスルホニル基と同じである。 B_1 、 B_2 および B_3 は、それぞれアルキレン基（好ましくは主鎖の炭素数1～10、置換基も含めた炭素数が1～30のアルキレン基で、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）又はアリーレン基（好ましくは炭素数6～30のアリーレン基で、例えば、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、1, 2-ナフチレン、1, 4-ナフチレン）、を表す。 R_2 、 R_3 、 B_1 、 B_2 及び B_3 で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基は、 R_1 で

【0020】一般式(VIII)において、 R_1 、 n 、 X 、

【化7】



【化8】



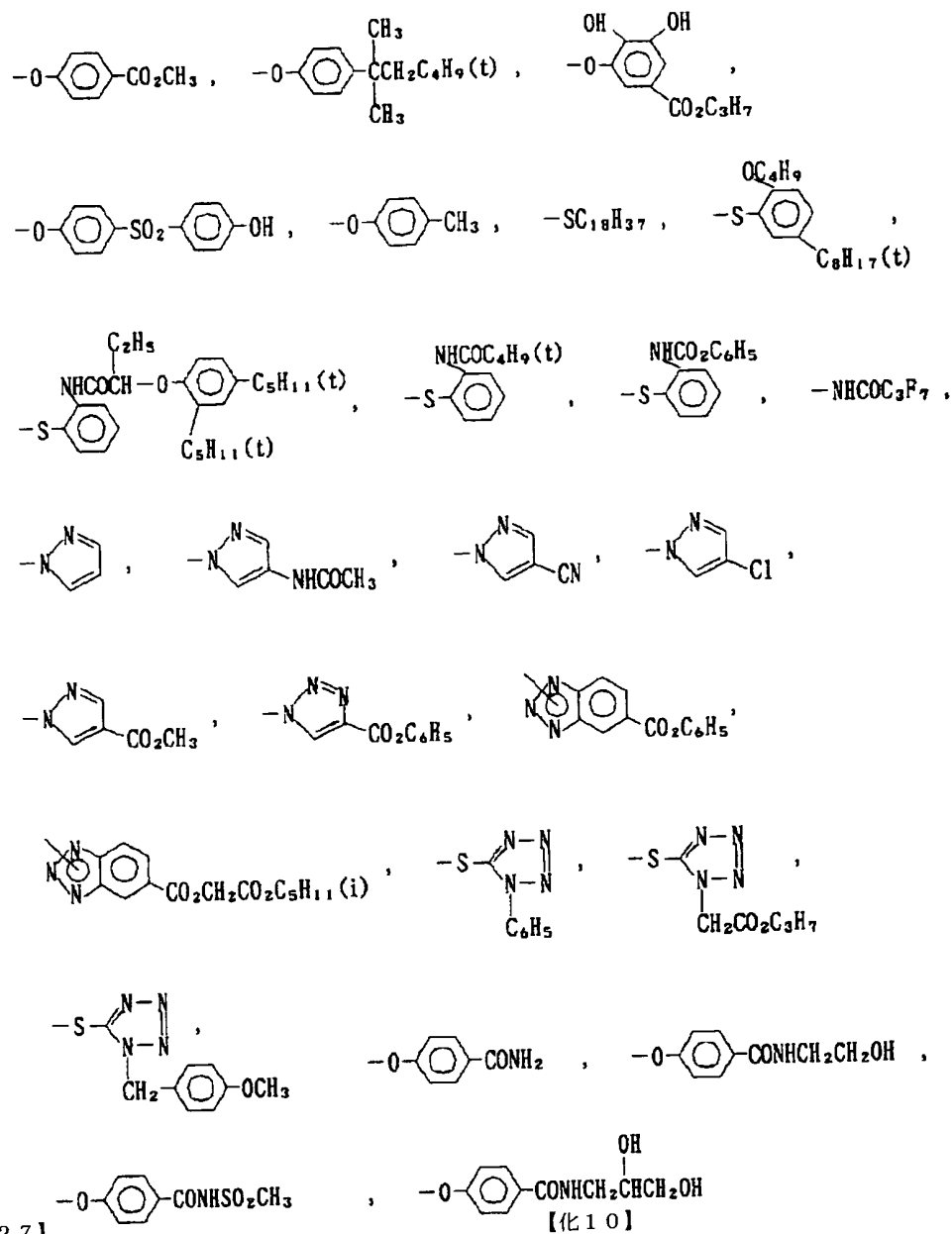
【0024】これらの中で、発色性が高い点で1級もしくは2級のアルキル基、アルコキシ基、およびアリアルオキシ基が好ましく、色像の光及び熱に対する堅牢性の点で3級アルキル基又はアリアルオキシ基が特に好ましい。R₁で表される基としてはアルキル基が最も好ましく、3級アルキル基がさらに好ましい。

【0025】Xは、ハロゲン原子、アリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、複素環基、ア

リールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又は複素環チオ基が好ましく、ハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基又は複素環チオ基がさらに好ましく、塩素原子又はアリールオキシ基が最も好ましい。Xで表される基の好ましい具体例としては以下に示すものが挙げられる。

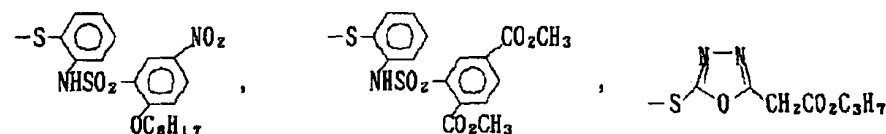
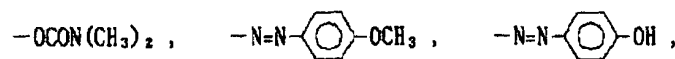
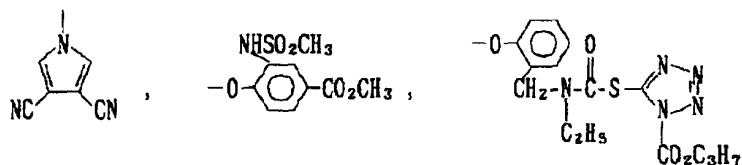
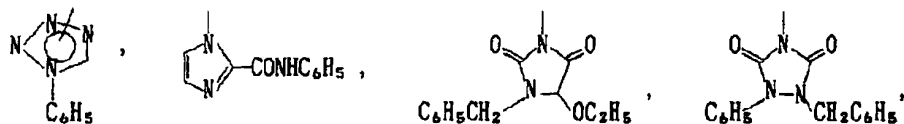
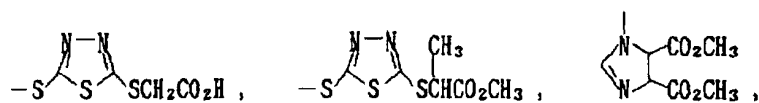
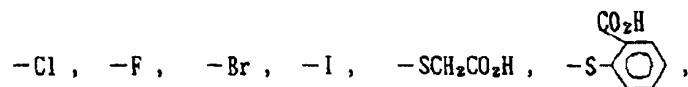
【0026】

【化9】



【0027】

【化10】



【0028】一般式 (II) で表される基において、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 はそれぞれ $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_2)-$ および $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}_2-$ が好ましく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}-$ および $-\text{N}(\text{R}_2)\text{SO}_2-$ がさらに好ましい。 R_2 および R_3 は水素原子およびアルキル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 B_1 、 B_2 および B_3 は、主鎖の炭素数が 1~3 で、総炭素数が 1~20 のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が好ましく、 B_4 はアルキル基又はフェニル基が好ましい。 n は 1 が好ましい。一般式 (I) で表される化合物は耐拡散性の化合物であることが好ましく、詳しくは、 L_1 または L_2 で表される基の少なくとも一つが炭素数 8 以上、好ましくは炭素数 12 以上の基である。

【0029】一般式 (I) で表される化合物のうち、一般式 (III) または一般式 (IV) で表される化合物が好ましく、一般式 (V) または一般式 (VIII) で表される化合物がさらに好ましい。

【0030】一般式 (III) および一般式 (V) で表される化合物において、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素

原子またはアルキル基が好ましく、 p は 1 または 2 が好ましい。 R_4 および R_5 の少なくとも 1 つがアルキル基であることが好ましく、 p は 1 であることが最も好ましい。

【0031】一般式 (IV) および一般式 (VIII) で表される化合物において、 n は 1 であることが好ましく、 R_8 はアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基及びアニリノ基が好ましく、アルキル基及びアルコキシ基がさらに好ましい。 q は 0、1 又は 2 が好ましく、0 又は 1 がさらに好ましい。 L_2 および R_8 で表される基の置換位置は、ピラゾロトリアゾール核に対してメタ位またはパラ位が好ましい。

【0032】一般式 (V) および一般式 (VIII) で表される化合物の L_3 {一般式 (VI) で表される基} において、 A_1 、 A_2 および A_3 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_2)-$ および $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}_2-$ が好ましく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{CO}-$ および $-\text{N}(\text{R}_2)\text{SO}_2-$ がさらに好ましい。 R_2 および R_3 は水素原子およびアルキル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 B_1 、 B_2 および B_3 は、主鎖の炭素数が 1~3 で、総炭素数が 1~20 のアルキレン基、1, 2-

フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が好ましい。

【0033】一般式(V)および一般式(VIII)で表される化合物において、 A_5 は-CO-であることがより好ましい。一般式(V)および一般式(VIII)で表される化合物において、 R_9 および/または R_{10} が一般式(VII)で表される基を表すとき、 R_{11} および R_{12} は、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、 r は1、2または3が好ましく、2または3がさらに好ましい。

【0034】一般式(I)で表される化合物の各置換基の組み合わせとしては、 R_1 がアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、Xがハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基又はアリールチオ基であり、 L_1 が2価の連結基であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-S-、-N(R_2)CO-、-CON(R_2)-、-N(R_2)SO₂-、-SO₂N(R_2)-又は-N(R_2)CO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子またはアルキル基であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基であり、 n が1である場合が好ましい。さらに好ましくは、 R_1 がアルキル基であり、Xが塩素原子又はアリールオキシ基であり、 L_1 が2価の連結基であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-N(R_2)CO-又は-N(R_2)SO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基であり、 n が1である。

【0035】一般式(III)で表される化合物の各置換基の組み合わせとしては、 R_1 がアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、Xがハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基又はアリールチオ基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が水素原子またはアルキル基であり、 p が1または2であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-S-、-N(R_2)CO-、-CON(R_2)-、-N(R_2)SO₂-、-SO₂N(R_2)-又は-N(R_2)CO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子またはアルキル基であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基である場合が好ましい。さらに好ましくは、 R_1 がアルキル基であり、Xが塩素原子

又はアリールオキシ基であり、 R_4 および R_5 の少なくとも1つがアルキル基であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-N

(R_2)CO-又は-N(R_2)SO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基である。

【0036】一般式(IV)で表される化合物の各置換基の組み合わせとしては、 R_1 がアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、Xがハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基又はアリールチオ基であり、 R_8 がアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はアニリノ基であり、 q が0、1又は2であり、 n が1であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-S-、-N(R_2)CO-、-CON(R_2)-、-N(R_2)SO₂-、-SO₂N(R_2)-又は-N(R_2)CO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子またはアルキル基であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基である場合が好ましい。さらに好ましくは、 R_1 がアルキル基であり、Xが塩素原子又はアリールオキシ基であり、 R_8 がアルキル基またはアルコキシ基であり、 q が0又は1であり、 n が1であり、一般式(II)で表される基の A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 が-O-、-N(R_2)CO-又は-N(R_2)SO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基であり、 B_4 がアルキル基又はフェニル基である。

【0037】一般式(V)で表される化合物の各置換基の組み合わせとしては、 R_1 がアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、Xがハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基又はアリールチオ基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が水素原子またはアルキル基であり、 p が1または2であり、一般式(VI)で表される基の A_1 、 A_2 および A_3 が-O-、-S-、-N(R_2)CO-、-CON(R_2)-、-N(R_2)SO₂-、-SO₂N(R_2)-又は-N(R_2)CO₂-であり、 R_2 および R_3 が水素原子またはアルキル基であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1~3で、総炭素数が1~20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基であり、 A_5 が-CO-であり、 R_9 および/または R_{10} が一般式(VII)で表される

基を表すときの R_{11} および R_{12} が、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 r が1、2または3である場合である。さらに好ましくは、 R_1 がアルキル基であり、 X が塩素原子又はアリールオキシ基であり、 R_4 および R_5 の少なくとも1つがアルキル基であり、一般式(VI)で表される基の A_1 、 A_2 及び A_3 が $-O-$ 、 $-N(R_2)-CO-$ または $-N(R_2)SO_2-$ であり、 R_2 および R_3 が水素原子であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が、主鎖の炭素数が1～3で、総炭素数が1～20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基であり、 A_5 が $-CO-$ であり、 R_9 および/または R_{10} が一般式(VII)で表される基を表すときの R_{11} および R_{12} が、水素原子又は炭素数1～3のヒドロキシル基を置換基に有しても良いアルキル基であり、 r が2または3である。

【0038】一般式(VIII)で表される化合物の各置換基の組み合わせとしては、 R_1 がアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、 X がハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環基、アルキルチオ基又はアリールチオ基であり、 R_8 がアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はアニリノ基であり、 q が0、1又は2であり、 n が1であり、一般式(VI)で表される基の A_1 、 A_2 および A_3 が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 、 $-CON(R_2)-$ 、 $-N(R_2)SO_2-$ 、 $-SO_2N(R_2)-$ 又は $-N(R_2)CO_2-$ であり、 R_2 および R_3 が水素原子またはアルキル基であり、 B_1 、 B_2 および B_3 が主鎖の

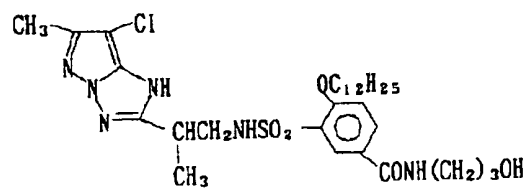
炭素数が1～3で、総炭素数が1～20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基であり、 A_5 が $-CO-$ であり、 R_9 および/または R_{10} が一般式(VII)で表される基を表すときの R_{11} および R_{12} が、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 r が1、2または3である場合である。さらに好ましくは、 R_1 がアルキル基であり、 X が塩素原子又はアリールオキシ基であり、 R_8 がアルキル基またはアルコキシ基であり、 q が0又は1であり、 n が1であり、一般式(VI)で表される基の A_1 、 A_2 及び A_3 が $-O-$ 、 $-N(R_2)CO-$ 又は $-N(R_2)SO_2-$ であり、 R_2 および R_3 が水素原子であり、 B_1 、 B_2 及び B_3 が主鎖の炭素数が1～3で、総炭素数が1～20のアルキレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基であり、 A_5 が $-CO-$ であり、 R_9 および/または R_{10} が一般式(VII)で表される基を表すときの R_{11} および R_{12} が、水素原子又はヒドロキシル基を置換基に有しても良い炭素数1～3のアルキル基であり、 r が2または3である。

【0039】以下に本発明に用いることができる一般式(I)で表されるピラゾロトリアゾールマゼンタカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

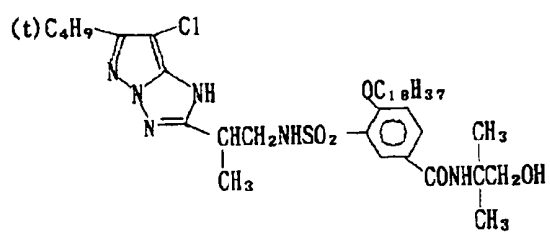
【0040】

【化11】

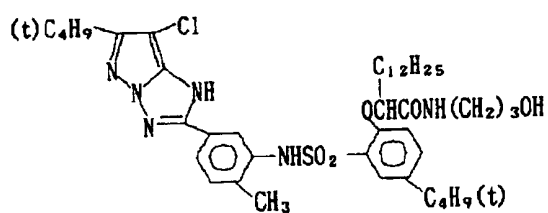
M-1



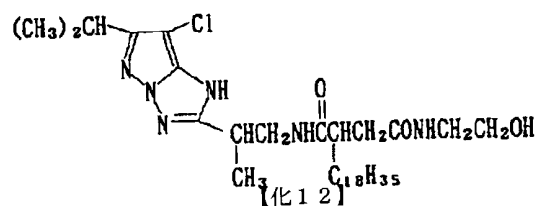
M-2



M-3

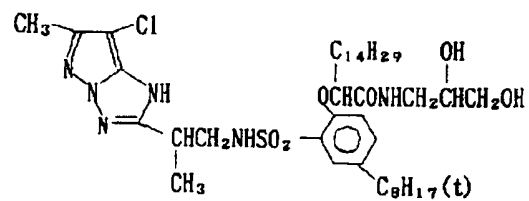


M-4

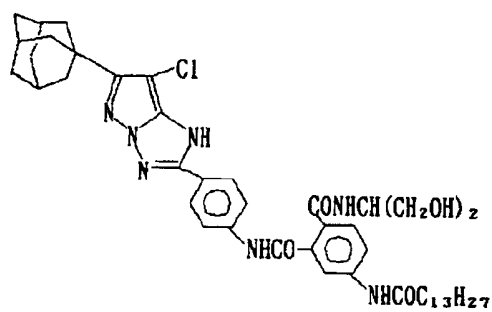


[0041]

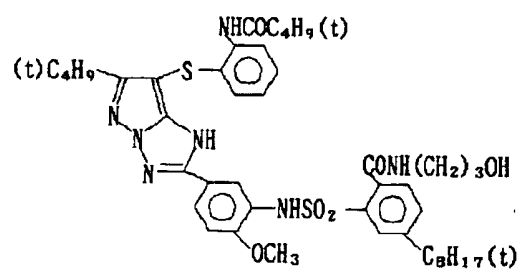
M-5



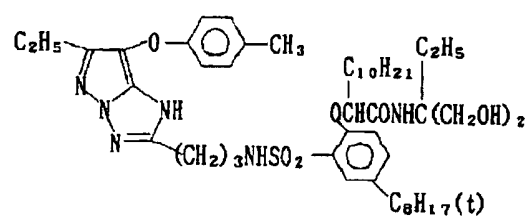
M-6



M-7



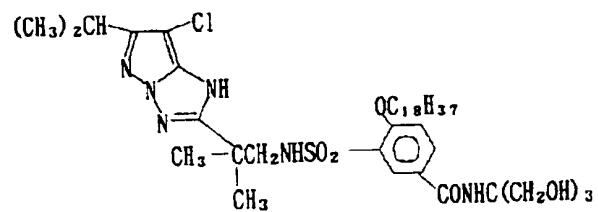
M-8



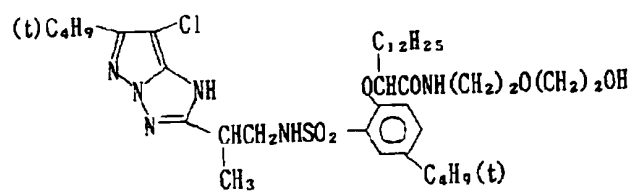
【0042】

【化13】

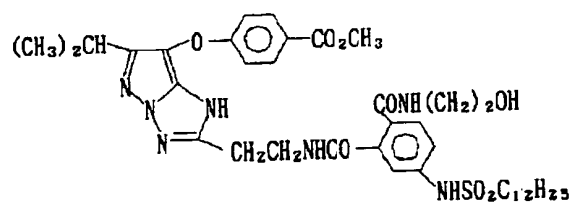
M-9



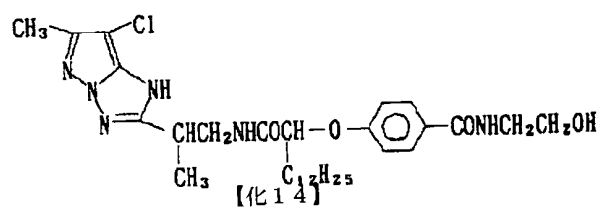
M-10



M-11

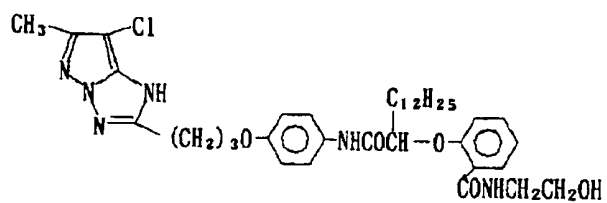


M-12

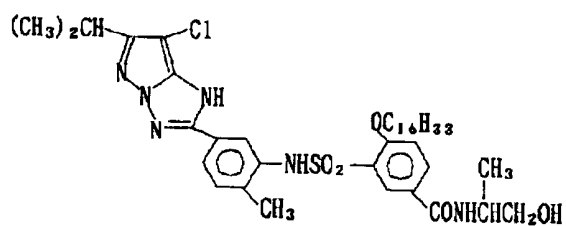


[0043]

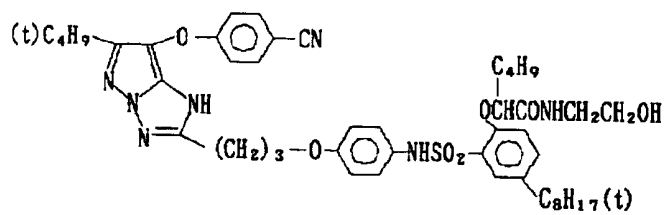
M-13



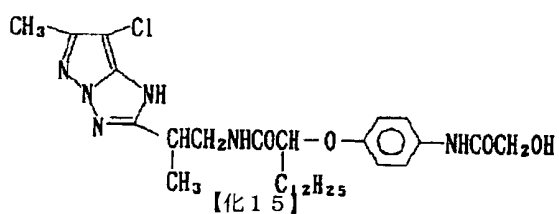
M-14



M-15

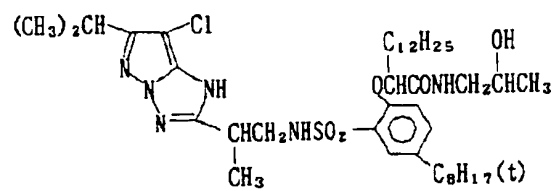


M-16

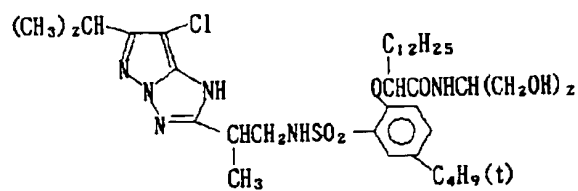


【0044】

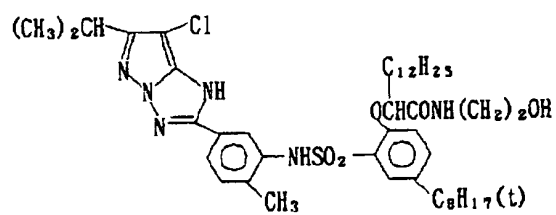
M-17



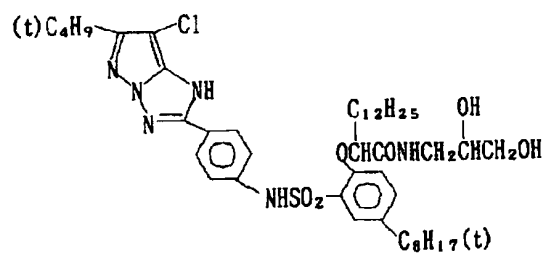
M-18



M-19



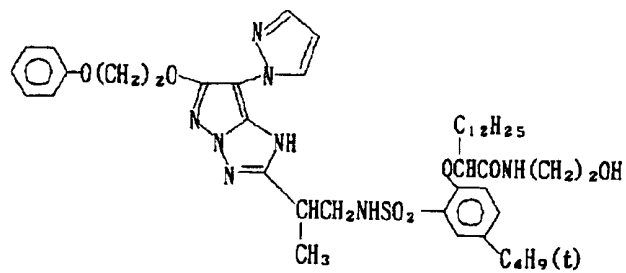
M-20



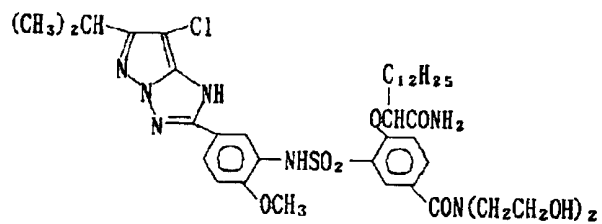
【0045】

【化16】

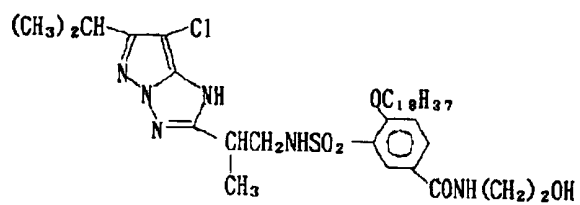
M-21



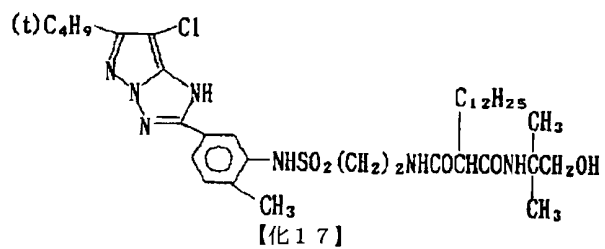
M-22



M-23

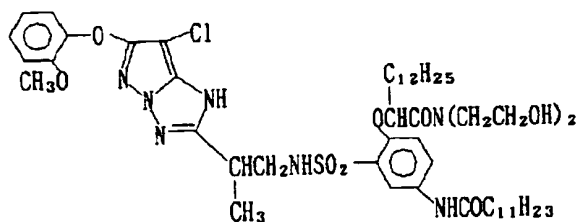


M-24

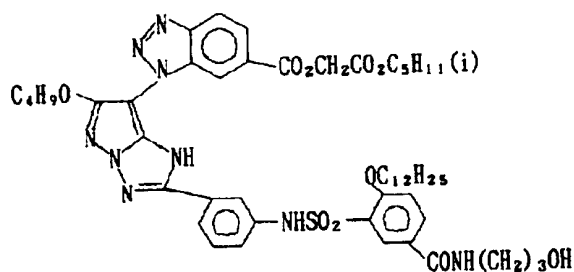


【0046】

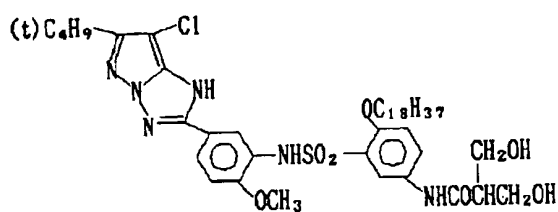
M-25



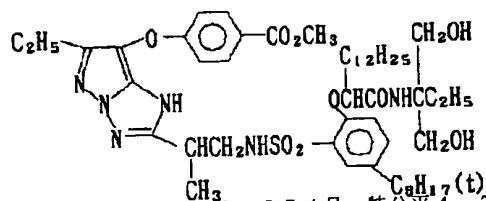
M-26



M-27



M-28



【0047】本発明の一般式(I)で表されるカプラーのハロゲン化銀カラー写真感光材料への添加量は $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ であり、好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ であり、 $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ がさらに好ましい。

【0048】本発明のピラゾロトリアゾールカプラーの出発原料である5-アミノ-1H-ピラゾール化合物は、特開平4-66573号、同4-66574号に記載の方法により合成が可能である。本発明のピラゾロトリアゾールカプラーの骨格部分は、米国特許第4,54

0,654号、特公平4-79350号、同4-79351号および特開平5-186470号等の明細書に記載された方法で合成することができる。

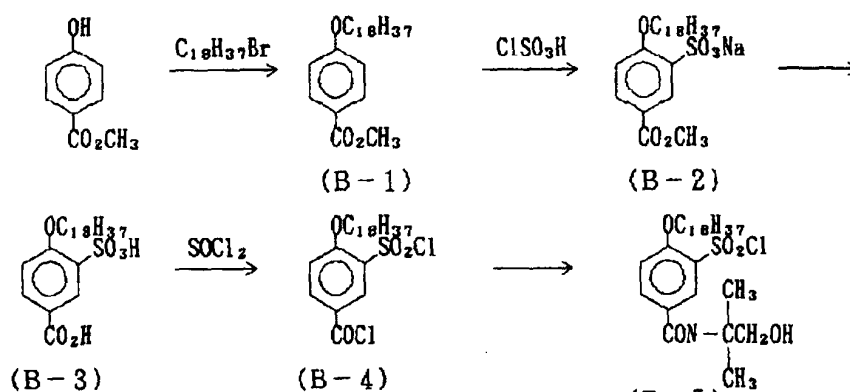
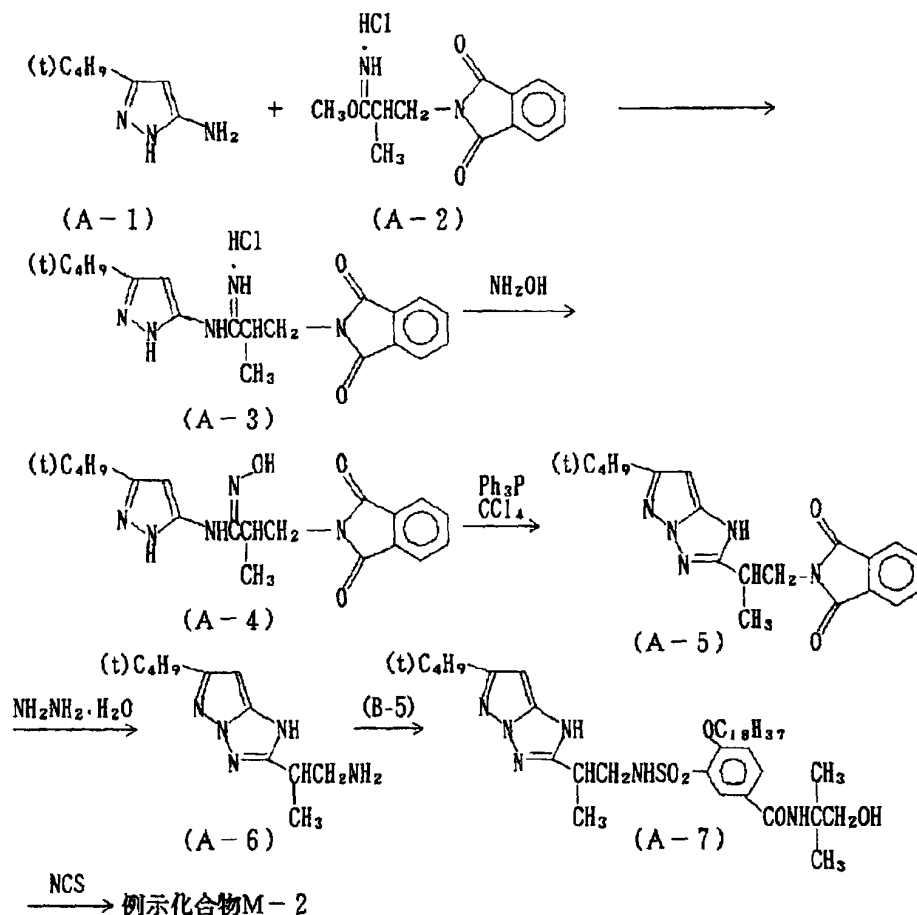
【0049】以下に本発明の一般式(I)で表される化合物の具体的合成例を示す。

合成例1(例示化合物M-2の合成)

例示化合物M-2は、下記スキームに従い合成することができた。

【0050】

【化18】



【0051】 中間体 (A-3) の合成
 欧州公開特許第0571959A号に記載された方法により合成することができる中間体 (A-1) 27.8 g (0.200mol) をアセトニトリル150 ml に加え、さらに2-メチル-3-フタルイミドプロピオンイミノ酸メチルエステル塩酸塩〔中間体 (A-2)、メタクリロニトリルとフタルイミドを塩基の存在下に反応して得られる2-メチル-3-フタルイミドプロピオニトリルをPinner法に処すことにより合成できる) 67.9 g (0.240mol) を加えて、室温で6時間攪拌した。析出した

結晶を濾取し、アセトニトリルで洗浄した後、風乾し、65.5 g (収率84%) の中間体 (A-3) を得た。
中間体 (A-4) の合成
 塩酸ヒドロキシルアミン14.7 g (0.211mol) をメタノール150 ml に加え、室温で攪拌して溶解した。これにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液42.4 ml (0.211mol) を加えて5分間攪拌し、析出した沈澱を濾過して除いた。この濾液に中間体 (A-3) 68.8 g (0.176mol) を加え、室温で4時間攪拌の後、2日放置した。この反応液を減圧下に容積が約1/3になるま

で濃縮し、酢酸エチル400ml、水400mlおよび濃塩酸10mlを加えて抽出した。水層を酢酸エチル200mlでさらに抽出し、有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮し中間体(A-4)の粗生成物を橙色の油状物として得た。さらに精製することなく次工程に用いた。

【0052】中間体(A-5)の合成

中間体(A-4)47.2g(0.128mol)をアセトニトリル450mlに溶解し、室温で攪拌した。これに、四塩化炭素50.8ml(0.512mol)を加え、さらにトリフェニルホスフィン50.4g(0.192mol)を加えて、室温で5時間攪拌した。一夜放置後、減圧下に溶媒を留去し、残渣に少量のアセトニトリルを加えて溶解し、さらに酢酸エチル400mlと水400mlを加えて抽出した。有機層を飽和重曹水300ml、ついで飽和食塩水300mlで洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/メタノールの混合溶媒)で精製し、37.2g(収率82.7%)の中間体(A-5)を得た。

【0053】中間体(A-6)の合成

中間体(A-5)38.6g(0.110mol)をイソプロピルアルコール150mlに溶解し、攪拌しながら加熱還流した。これに、抱水ヒドラジン5.87ml(0.121mol)を20分間かけて滴下し、さらに3時間加熱還流した。氷水で冷却し、析出している不溶物を濾過して除いた。濾液を減圧下に濃縮し、中間体(A-6)を含む赤色の油状物24.8gを得た。NMRスペクトルにより純度56.7%と推定した。

【0054】中間体(B-1)の合成

4-ヒドロキシ安息香酸エチル80.0g(0.481mol)、ブモオクタデカン160.7g(0.482mol)及び炭酸カリウム133g(0.962mol)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)240ml中に加え、蒸気浴上で4時間加熱攪拌した。冷却後、反応混合物を水1.5リットル中に注ぎ、析出した結晶を濾取し、水洗した。風乾して中間体(B-1)201.4g(収率100%)を得た。

【0055】中間体(B-3)の合成

中間体(B-1)201.4g(0.481mol)をジクロロメタン1.0リットルに溶かし、氷水で冷却して攪拌した。これに、クロルスルホン酸43.2ml(0.649mol)を30分間で滴下し、さらに1.5時間攪拌した。氷水浴をはずして室温で一夜静置後、3.5時間加熱還流下、攪拌した。減圧下に濃縮し、残渣に酢酸エチル1.0リットルと1N塩酸800mlを加えて抽出した。有機層を飽和食塩水と混合し、冷却して析出した結晶を濾取した。水洗した後、風乾し、中間体(B-2)の粗生成物280gを得た。この中間体(B-2)の粗生成物

270gおよび水酸化カリウム135g(2.41mol)を水1.0リットルとエタノール0.60リットルの混合溶媒中に加え、1.5時間蒸気浴上で加熱攪拌した。室温で一夜静置後、攪拌しながら濃塩酸250mlをゆっくり加え、析出した結晶を濾取し、中間体(B-3)217.5gを得た。

【0056】中間体(B-4)の合成

中間体(B-3)80.0g(0.170mol)をトルエン400mlに加え、さらに塩化チオニル70ml(0.96mol)とDMF5滴を加えて、100~120℃のオイルバス上で3.5時間攪拌した。塩化チオニル40ml(0.55mol)を追加し、さらに3時間加熱攪拌の後、減圧下に溶媒を留去した。残渣にアセトニトリル300mlを加えて晶析し、中間体(B-4)63.6g(収率74%)を得た。

【0057】中間体(B-5)の合成

市販の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール4.38g(49.1mmol)、重曹13g(0.15mol)、水100ml及び酢酸エチル200mlの混合物に、攪拌下中間体(B-4)25.0g(49.3mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。氷水で冷却しながら、さらに1時間攪拌の後、析出した結晶を濾取し、中間体(B-5)24.4g(収率89%)を無色の結晶として得た。

【0058】例示化合物M-2の合成

中間体(A-6)5.80g(14.9mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)20mlに溶かし、水浴で冷却して攪拌した。トリエチルアミン2.30ml(16.5mmol)を加え、続いて中間体(B-5)9.20g(16.4mmol)を加えて室温で20分間攪拌した。酢酸エチル80ml、水100ml及び濃塩酸2.0mlを加えて抽出し、有機層を飽和食塩水80mlで洗浄した。有機層にN-クロロコハク酸イミド1.89g(14.2mmol)を加え、攪拌後20分間静置した。この酢酸エチル溶液に水100mlを加えて抽出し、飽和食塩水80mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒)で精製し、7.93g(収率68%)の例示化合物M-2を淡黄色のガラス状固体として得た。

¹H NMRスペクトル(CDC1₃)

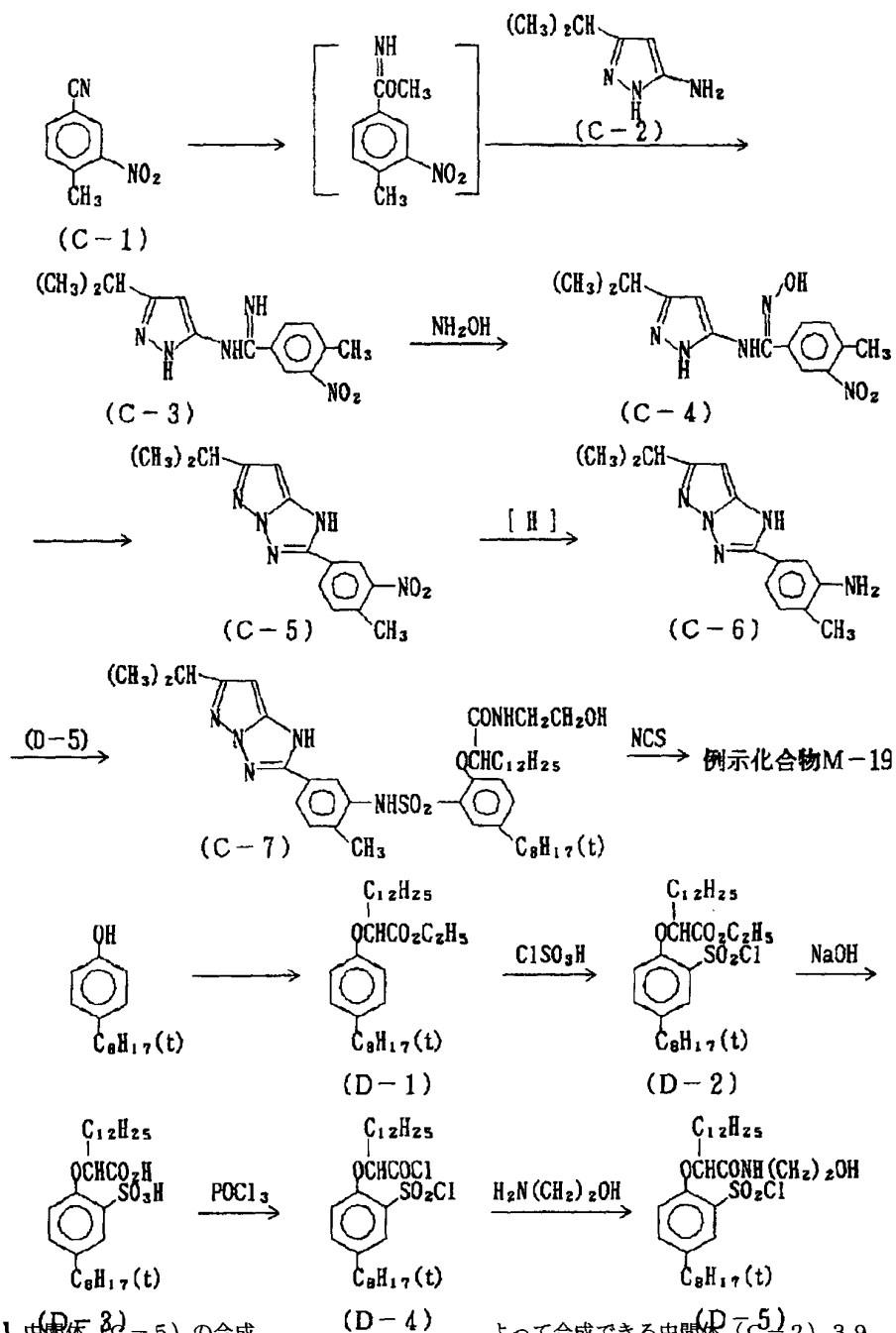
δ(ppm)11.30(brs, 1H), 8.16(d, 1H), 7.79(dd, 1H), 6.70(m, 2H), 5.63(t, 1H), 5.11(t, 1H), 3.87(m, 2H), 3.72(d, 2H), 3.4-3.1(m, 3H), 1.74(m, 2H), 1.5-1.2(m, 48H), 0.88(t, 3H)

【0059】合成例2(例示化合物M-19の合成)

例示化合物M-19は、下記スキームに従い合成することができた。

【0060】

【化19】



【0061】(D-2) (C-5) の合成
 市販のトルニトリルを濃硝酸でニトロ化して得られる中間体 (C-1) 50.0 g (0.308mol) をメタノール 270 ml に加え、水浴で冷却して攪拌した。これにナトリウムメトキシドの 28% メタノール溶液 59.5 g (0.308mol) を加えて 1 時間攪拌し、さらに水浴をはずして室温で 4 時間攪拌した。この反応混合物を冷蔵庫中で一夜静置した後、氷水で冷却して攪拌した。酢酸 37 g (0.617mol) を 10 分間で滴下し、さらに 30 分間攪拌した。これに欧州公開特許第 177765A 号に記載の方法に

よって合成できる中間体 (C-2) 39.4 g (0.308mol) をメタノール 50 ml に溶かして加え、室温で 4 時間攪拌して中間体 (C-3) とし、さらに塩酸ヒドロキシルアミン 44.2 g (0.617mol) を加えて、40℃で 4 時間攪拌した。一夜放置後、減圧下にメタノールを留去し、酢酸エチル 400 ml と水 500 ml を加えて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧かに溶媒を留去して、中間体 (C-4) の粗生成物 67.1 g を赤橙色の油状物として得た。これを DMAC 400 ml に溶かし、氷水で冷却し

て攪拌した。N, N-ジエチルアニリン 49.3 g (0.330mol) を加え、さらに塩化m-ニトロベンゼンスルホン 51.4 g (0.232mol) を加えて30分間攪拌した。氷水浴をはずして室温で1時間攪拌の後、さらにN, N-ジエチルアニリン 19.9 g (0.133mol) を加え、室温で3時間攪拌した。反応混合物に酢酸エチル 600 ml と水 1.5 リットルを加えて抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、アセトニトリル 120 ml を加えて晶析し、19.8 g の中間体 (C-5) を得た。

【0062】中間体 (C-6) の合成

還元鉄 26.2 g (0.469mol)、塩化アンモニウム 2.6 g (49mmol)、水 26 ml 及びイソプロピルアルコール 260 ml の混合物を蒸気浴上で15分間加熱還流下攪拌した。これに中間体 (C-5) 13.4 g (47.0mmol) を少しずつ加え、30分間加熱攪拌した。60℃程度に冷却した後、セライトを用いて濾過し、濾液を水 500 ml 中に注いで攪拌した。析出した結晶を濾取し、中間体 (C-6) 10.29 g (収率 85.8%) を淡褐色の結晶として得た。

【0063】中間体 (D-2) の合成

市販の4-tert-オクチルフェノール 206 g (1.00mol)、炭酸カリウム 207 g (1.50mol) 及びDMF 500 ml の混合物を蒸気浴上で加熱攪拌した。これに2-ブプロモテトラデカン酸エチルエステル 335 g (1.00mol) を40分間で滴下し、2時間加熱攪拌した。さらに2-ブプロモテトラデカン酸エチルエステル 67.2 g (0.200mol) を加えて2時間加熱攪拌した。冷却後、ヘキサン 1.5 リットルと水 2.0 リットルを加えて抽出し、有機層を飽和重曹水 1.0 リットル、続いて飽和食塩水 1.0 リットルで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した後、減圧下に濃縮して中間体 (D-1) の粗生成物 529 g を淡黄色の油状物として得た。この粗生成物 309 g をジクロロメタン 1.2 リットルに溶かし、水浴で冷却して攪拌した。これにクロルスルホン酸 56.0 ml (0.816mol) を20分間で滴下し、水冷したまま40分間、さらに室温で40分間攪拌した。この反応混合物にアセトニトリル 250 ml を加え、さらにDMAC 500 ml をゆっくり加え、40℃で攪拌した。オキシ塩化リン 108 ml (1.17mol) を20分間で滴下し、さらに40~45℃で1時間攪拌した。減圧下にジクロロメタンを留去し、残査を氷水 2.0 リットルに注ぎ、ヘキサン 1.0 リットルと酢酸エチル 500 ml を加えて抽出した。有機層を水 1.5 リットル、さらに飽和食塩水 1.5 リットルで洗浄後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒) で精製し、中間体 (D-2) 277 g (収率 84.8%) を微黄色の油状物として得た。

1. 層構成

【0064】中間体 (D-5) の合成

水 40 ml 及びエタノール 110 ml の混合液に水酸化ナトリウム 20.0 g (0.500mol) を加え、50℃で攪拌した。これに、中間体 (D-2) 55.9 g (0.100mol) を20分間で滴下し、さらに30分間加熱還流した。冷却後、濃塩酸 52 ml、酢酸エチル 400 ml 及び水 400 ml を加えて抽出し、1N塩酸 500 ml で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した後、減圧下に濃縮し、中間体 (D-3) の粗生成物 63.5 g を微黄色の油状物として得た。このうちの46.0 g をアセトニトリル 130 ml 及びDMAC 65 ml とともに室温で攪拌した。これにオキシ塩化リン 26.7 ml (0.290mol) を30分間で滴下し、室温で30分間、さらに50~60℃で30分間攪拌した。冷却後、ヘキサン 150 ml で2回抽出し、ヘキサン層を減圧下に濃縮して、中間体 (D-4) の粗生成物 44.6 g を淡黄褐色の油状物として得た。エタノールアミン 1.47 g (24.1mmol)、重曹 6.05 g (72mmol)、水 150 ml 及び酢酸エチル 70 ml の混合物を水浴で冷却して攪拌した。これに先に合成した中間体 (D-4) の粗生成物 14.9 g を酢酸エチル 15 ml で希釈した溶液を15分間で滴下し、さらに30分間攪拌した。分液し、有機層を飽和食塩水 100 ml で洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒) で精製し、中間体 (D-5) 10.8 g (収率 78%) を微黄色の油状物として得た。

【0065】例示化合物 M-19 の合成

中間体 (C-6) 4.2 g (16.4mmol) をDMAC 15 ml に溶かし、室温で攪拌した。これに中間体 (D-5) 10.8 g (18.8mmol) を少量の酢酸エチルに溶解して加え、さらにピリジン 1.52 ml (18.8mmol) を加えて、1時間攪拌した。一夜放置後、酢酸エチル 60 ml と水 80 ml を加えて抽出し、有機層を飽和食塩水 60 ml で洗浄した。この有機層にN-クロロコハク酸イミド 2.03 g (15.2mmol) を加えて室温で30分間攪拌した。これに水 80 ml を加えて抽出し、有機層を飽和食塩水 70 ml で洗浄後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に濃縮後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒) で精製し、9.4 g (収率 69%) の例示化合物 M-19 を無色の水飴状物として得た。精製物の構造は ¹H NMR スペクトル及びFABマスマスペクトルにより確認した。

【0066】本発明のカラー写真感光材料に用いることができる技術及び無機・有機素材については、欧州特許第436,938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0067】

: 第146頁34行目~第147頁25行目

2. ハロゲン化銀乳剤：第147頁26行目～第148頁12行目
3. イエローカプラー：第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
4. マゼンタカプラー：第149頁24行目～28行目；欧州特許第421，453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5. シアンカプラー：第149頁29行目～33行目；欧州特許第432，804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6. ポリマーカプラー：第149頁34行目～38行目；欧州特許第435，334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
7. カラーダカプラー：第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
8. その他の機能性カプラー：第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435，334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
9. 防腐・防黴剤：第150頁25行目～28行目
10. ホルマリンスカベ：第149頁15行目～17行目
ンジャー
11. その他の添加剤：第153頁38行目～47行目；欧州特許第421，453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目
12. 分散方法：第150頁4行目～24行目
13. 支持体：第150頁32行目～34行目
14. 膜厚・膜物性：第150頁35行目～49行目
15. 発色現像工程：第150頁50行目～第151頁47行目
16. 脱銀工程：第151頁48行目～第152頁53行目
17. 自動現像機：第152頁54行目～第153頁2行目
18. 水洗・安定工程：第153頁3行目～37行目

【0068】

【実施例】

実施例1

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

試料101の作製

下塗りを施した厚み127 μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0069】第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
ゼラチン	1.90 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-3	0.040 g
紫外線吸収剤U-4	0.10 g
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.10 g
染料E-1の微結晶固体分散物	0.10 g

【0070】第2層：中間層

ゼラチン	0.40 g
化合物C p d - C	5.0m g
化合物C p d - J	5.0m g

化合物C p d - K	3.0m g
高沸点有機溶媒O i l - 3	0.10 g
染料D-4	0.80m g

【0071】第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、変動係数18%、A g I 含量1モル%）銀量0.050 g

黄色コロイド銀	銀量	0.030 g
ゼラチン		0.40 g

【0072】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.30 g
乳剤B	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC C - 1		0.15 g
カプラーC C - 2		0.050 g
カプラーC C - 3		0.050 g
カプラーC C - 4		0.050 g
化合物C p d - C		5.0m g
化合物C p d - J		5.0m g
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.10 g
添加物P-1		0.10 g

【0073】第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0.20 g
-----	----	--------

乳剤C	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーCC-1		0.20 g
カプラーCC-2		0.050 g
カプラーCC-3		0.20 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.10 g
添加物P-1		0.10 g

【0074】第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤D	銀量	0.40 g
ゼラチン		1.10 g
カプラーCC-1		0.30 g
カプラーCC-2		0.10 g
カプラーCC-3		0.70 g
添加物P-1		0.10 g

【0075】第7層：中間層

ゼラチン		0.60 g
添加物M-1		0.30 g
混色防止剤Cp d-1		2.6mg
染料D-5		0.020 g
染料D-6		0.010 g
化合物Cp d-J		5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-1		0.020 g

【0076】第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、変動係数16%、AgI含量 0.3モル%）銀量 0.020 g

黄色コロイド銀	銀量	0.020 g
ゼラチン		1.00 g
添加物P-1		0.20 g
混色防止剤Cp d-A		0.10 g
化合物Cp d-C		0.10 g

【0077】第9層：低感度緑感性乳剤層

乳剤E	銀量	0.10 g
乳剤F	銀量	0.20 g
乳剤G	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.50 g
カプラーMC-1		0.25 g
化合物Cp d-B		0.010 g
化合物Cp d-D		0.020 g
化合物Cp d-E		0.020 g
化合物Cp d-F		0.040 g
化合物Cp d-J		10 mg
化合物Cp d-L		0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.10 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.10 g

【0078】第10層：中感度緑感性乳剤層

乳剤G	銀量	0.30 g
乳剤H	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.60 g
カプラーMC-1		0.20 g

化合物Cp d-B		0.015 g
化合物Cp d-D		0.020 g
化合物Cp d-E		0.020 g
化合物Cp d-F		0.050 g
化合物Cp d-L		0.050 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.016 g

【0079】第11層：高感度緑感性乳剤層

乳剤I	銀量	0.50 g
ゼラチン		1.00 g
カプラーMC-1		0.25 g
化合物Cp d-B		0.030 g
化合物Cp d-E		0.020 g
化合物Cp d-F		0.040 g
化合物Cp d-K		5.0mg
化合物Cp d-L		0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.020 g

【0080】第12層：中間層

ゼラチン		0.60 g
化合物Cp d-L		0.050 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.050 g

【0081】第13層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	0.070 g
ゼラチン		1.10 g
混色防止剤Cp d-A		0.010 g
化合物Cp d-L		0.010 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.010 g
染料E-2の微結晶固体分散物		0.050 g

【0082】第14層：中間層

ゼラチン		0.60 g
------	--	--------

【0083】第15層：低感度青感性乳剤層

乳剤J	銀量	0.20 g
乳剤K	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC-5		0.20 g
カプラーC-6		0.10 g
カプラーC-10		0.40 g

【0084】第16層：中感度青感性乳剤層

乳剤L	銀量	0.30 g
乳剤M	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.90 g
カプラーC-5		0.10 g
カプラーC-6		0.10 g
カプラーC-10		0.60 g

【0085】第17層：高感度青感性乳剤層

乳剤N	銀量	0.20 g
乳剤O	銀量	0.20 g
ゼラチン		1.20 g
カプラーC-5		0.10 g
カプラーC-6		0.10 g

カプラーC-10 0.60 g
 高沸点有機溶媒O i l - 2 0.10 g
 【0086】第18層：第1保護層
 ゼラチン 0.70 g
 紫外線吸収剤U-1 0.20 g
 紫外線吸収剤U-2 0.050 g
 紫外線吸収剤U-5 0.30 g
 ホルマリンスカベンジャー
 C p d - H 0.40 g
 染料D-1 0.15 g
 染料D-2 0.050 g
 染料D-3 0.10 g
 【0087】第19層：第2保護層
 コロイド銀 銀量 0.10mg
 微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、A g I 含量 1
 モル%）銀量 0.10 g
 ゼラチン 0.40 g
 【0088】第20層：第3保護層

ゼラチン 0.40 g
 ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）0.10 g
 メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6の共重合体
 （平均粒径1.5 μ ） 0.10 g
 シリコンオイル 0.030 g
 界面活性剤W-1 3.0mg
 界面活性剤W-2 0.030 g
 【0089】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に
 に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上
 記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化
 用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加し
 した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1，2-ベン
 ズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノー
 ル、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステ
 ルを添加した。

【0090】

【表1】

表1

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当		
		平均粒径 (μ m)	変動係数 (%)	AgI含量 (%)
A	単分散14面体粒子	0.28	16	4.0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	4.0
C	単分散立方体粒子	0.38	10	5.0
D	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比3.0	0.68	8	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	17	4.0
F	単分散14面体粒子	0.25	16	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.40	11	4.0
H	単分散立方体粒子	0.50	9	3.5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.80	10	2.0
J	単分散立方体粒子	0.30	18	4.0
K	単分散14面体粒子,	0.45	17	4.0
L	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.55	10	2.0
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.70	13	2.0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比6.0	1.00	10	1.5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	1.20	15	1.5

【0091】

【表2】

表 2

乳剤 A~I の分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量 (g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
D	S-2	0.010
	S-3	0.10
	S-8	0.010
E	S-4	0.50
	S-5	0.10
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
G	S-4	0.25
	S-5	0.08
	S-9	0.05
H	S-4	0.20
	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

【0092】

【表 3】

表 3

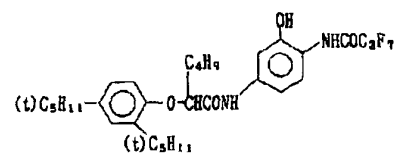
乳剤 J~N の分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量 (g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

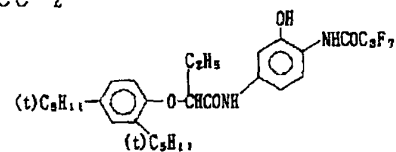
【0093】

【化 20】

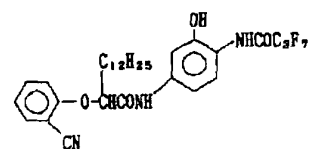
CC-1



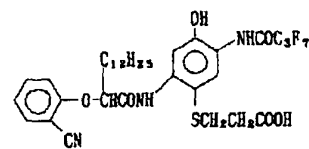
CC-2



CC-3



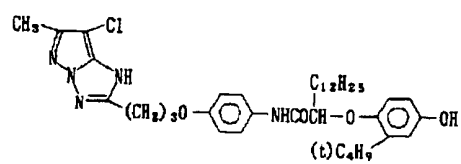
CC-4



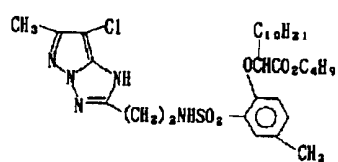
【0094】

【化 21】

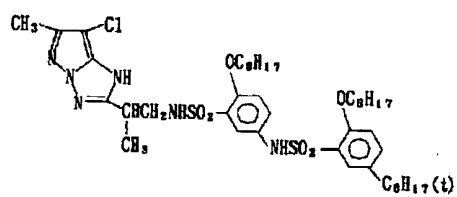
MC-1 (特開昭61-65248号に記載の化合物)



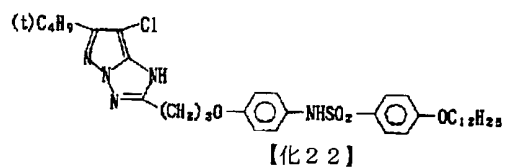
MC-2 (特公平4-3860号に記載の化合物)



MC-3 (特公平5-39293号に記載の化合物)



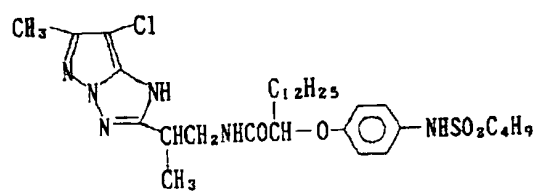
MC-4 (特開平6-222529号に記載の化合物)



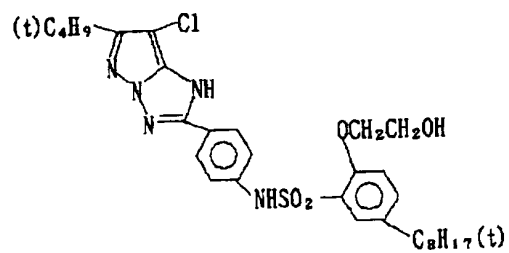
【0095】

【化22】

MC-5 (特開平6-222532号に記載の化合物)



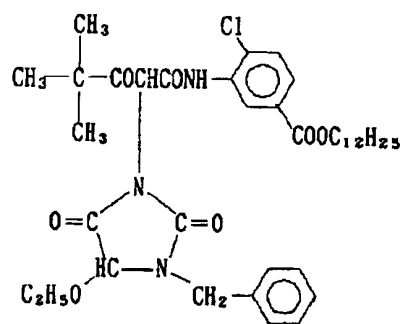
MC-6 (特開平6-43611号に記載の化合物)



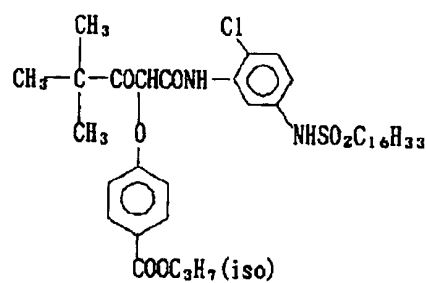
【0096】

【化23】

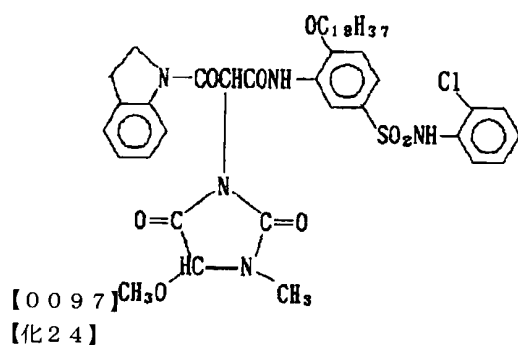
YC-1



YC-2

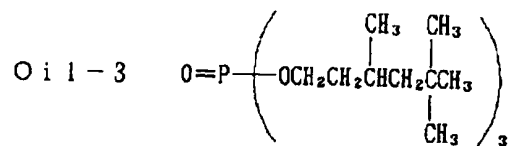


YC-3

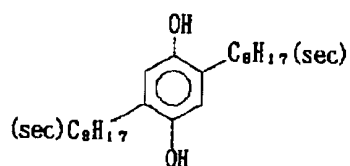


Oil-1 フタル酸ジブチル

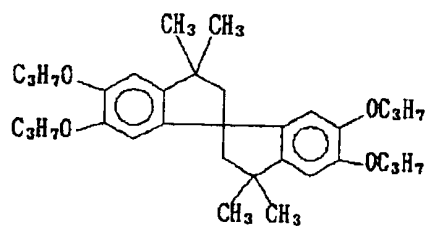
Oil-2 リン酸トリクレジル



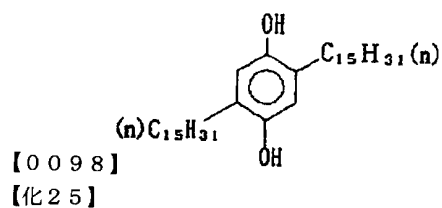
Cpd-A



Cpd-B



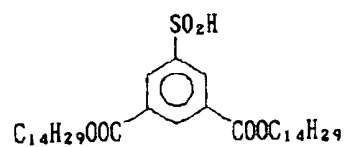
Cpd-C



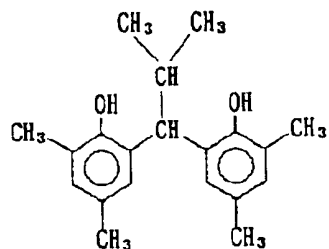
C p d - D

【 0 0 9 9 】

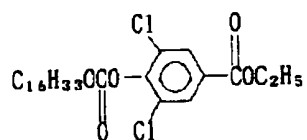
【 化 2 6 】



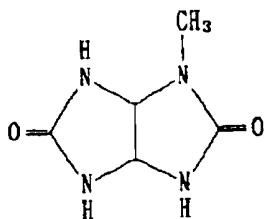
C p d - E



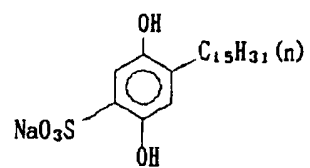
C p d - F



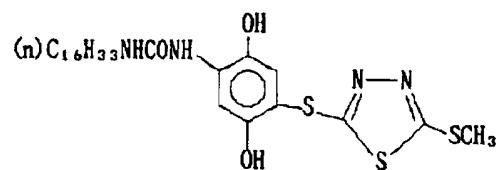
C p d - H



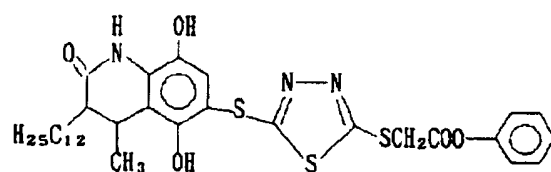
C p d - I



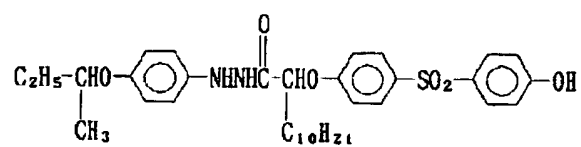
C p d - J



C p d - K



C p d - L

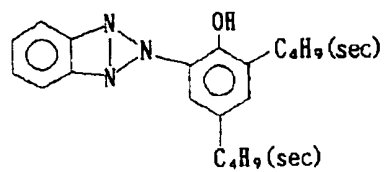


【0100】
【化27】

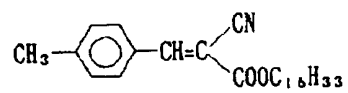
【 0 1 0 1 】

【 化 2 8 】

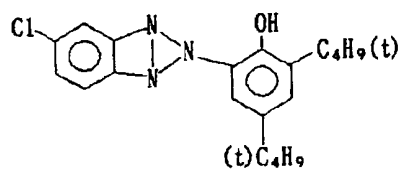
U - 1



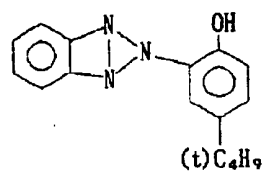
U - 2



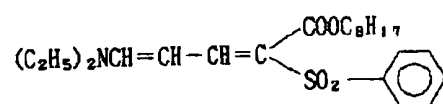
U - 3



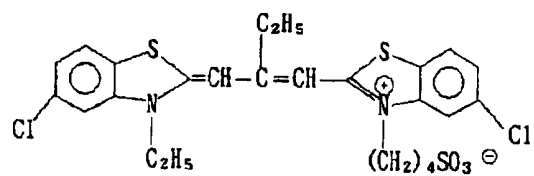
U - 4



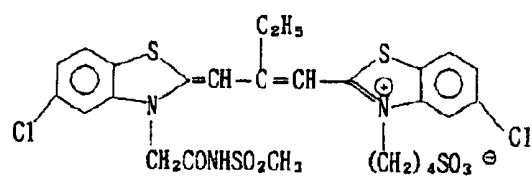
U - 5



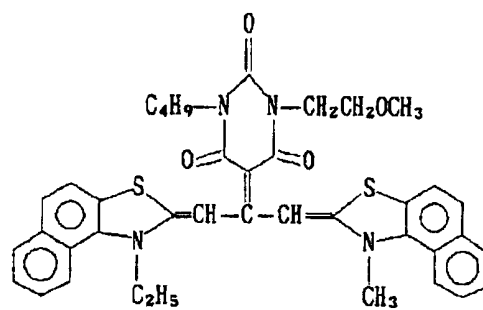
S - 1



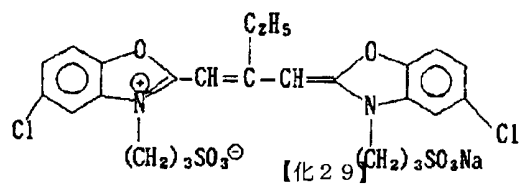
S - 2



S - 3

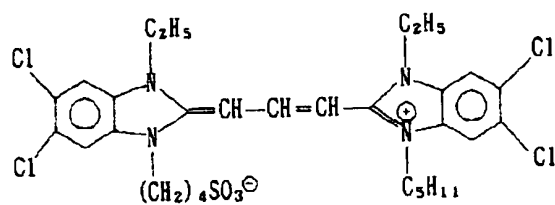


S - 4

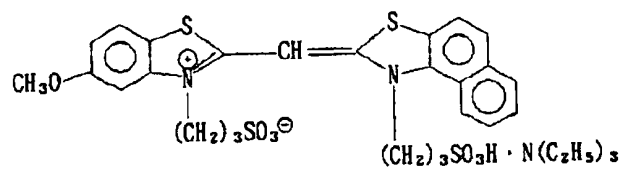


【 0 1 0 2 】

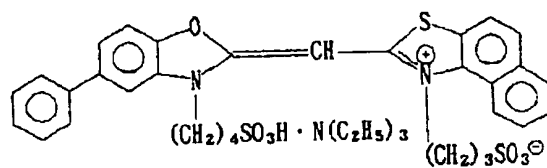
S - 5



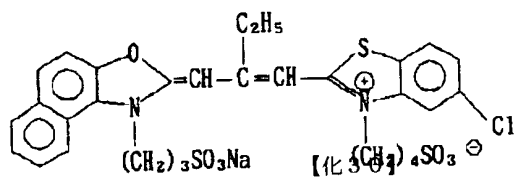
S - 6



S - 7

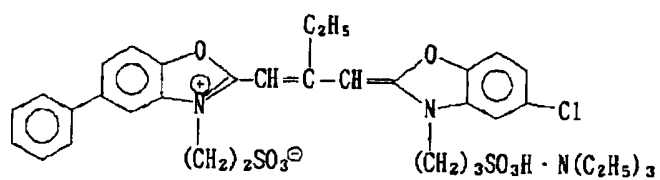


S - 8

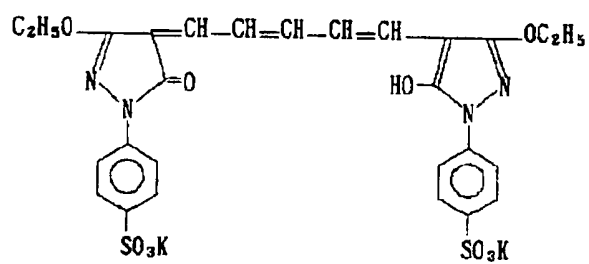


[0103]

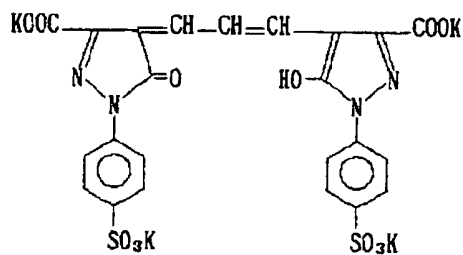
S - 9



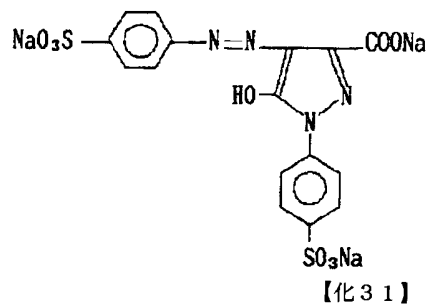
D - 1



D - 2



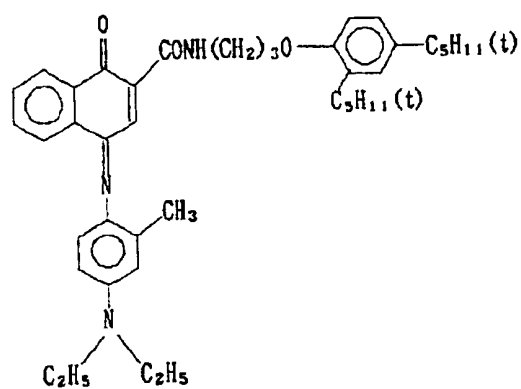
D - 3



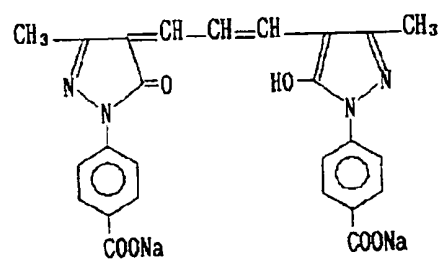
【 0 1 0 4 】

【 化 3 1 】

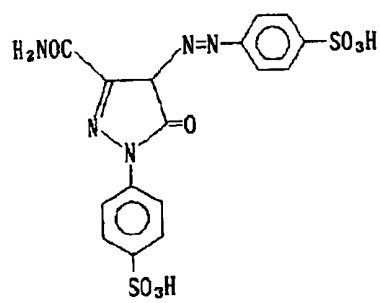
D-4



D-5



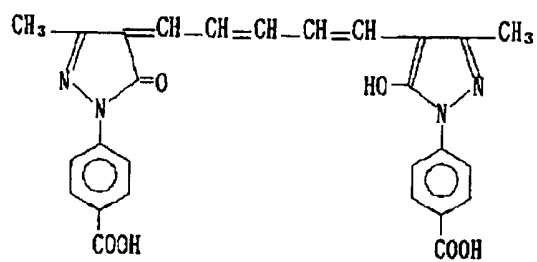
D-6



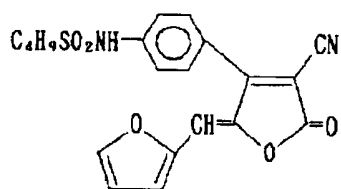
【0105】

【化32】

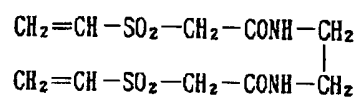
E - 1



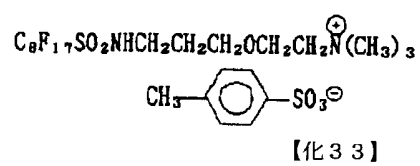
E - 2



H - 1

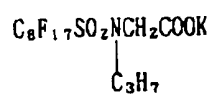


W - 1

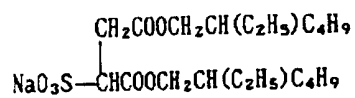


【0 1 0 6】

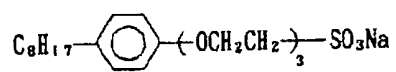
W-2



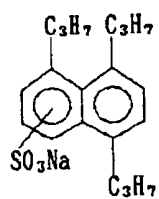
W-3



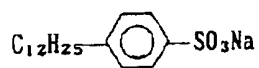
W-4



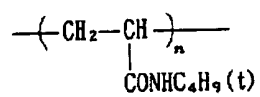
W-5



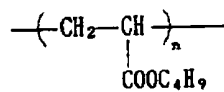
W-6



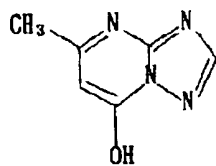
P-1



M-1



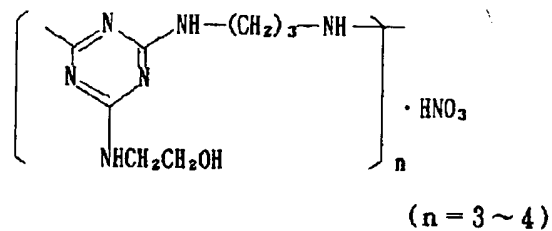
F-1



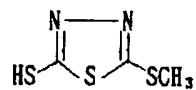
【0107】

【化34】

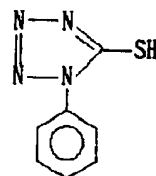
F-2



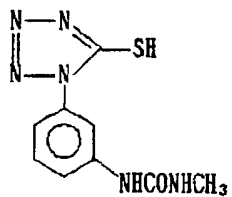
F-3



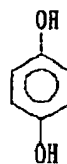
F-4



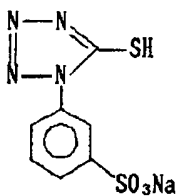
F-5



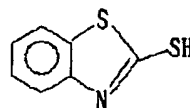
F-6



F-7



F-8



【0108】第9層、第10層、第11層のカプラーを表4に示す通りに変更した以外は同様にして試料102から116を作成した。カプラーは101のMC-1と等モル量になるよう塗布した。

【0109】

【表4】

表 4

試 料	第9,10,10層のカプラー	備考
101	MC-1	比較例
102	MC-2	比較例
103	MC-3	比較例
104	MC-4	比較例
105	MC-5	比較例
106	MC-6	比較例
107	M-1	本発明
108	M-3	本発明
109	M-4	本発明
110	M-5	本発明
111	M-12	本発明
112	M-13	本発明
113	M-19	本発明
114	M-20	本発明
115	M-23	本発明
116	M-28	本発明

【0110】試料101から116を4800Kの白色光でウェッジ露光したのち、以下の現像処理を施し、最大濃度部のマゼンタ濃度を測定した。結果を表5に示す。表5より本発明のカプラーは発色性が高いことが明白である。

【0111】

【表5】

表 5

試 料	最大濃度 (マゼンタ)	備考
101	2.48	比較例
102	2.63	比較例
103	2.71	比較例
104	2.26	比較例
105	2.56	比較例
106	2.51	比較例
107	3.31	本発明
108	3.26	本発明
109	3.18	本発明
110	3.29	本発明
111	3.16	本発明
112	3.07	本発明
113	3.32	本発明
114	3.20	本発明
115	3.24	本発明
116	3.41	本発明

【0112】また現像処理後の試料101から116にUVフィルターを使用して1週間キセノン光照射(85,000ルクス、温度30℃、湿度60%)したのちマゼンタ濃度(D₂)を測定し、光照射前のマゼンタ濃度(D₁)と比較した。測定点は光照射前の試料の最大濃度部を用いた。結果を表6に示す。表6より本発明のカプラーからなるマゼンタ色素は光堅牢性に優れていることが判る。これは予期できない驚くべき効果である。

【0113】

【表6】

表6

試料	光堅牢性 D_2/D_1 (%)	備考
101	57	比較例
102	59	比較例
103	61	比較例
104	73	比較例
105	62	比較例
106	70	比較例
107	77	本発明
108	86	本発明
109	80	本発明
110	78	本発明
111	75	本発明
112	77	本発明
113	83	本発明
114	87	本発明
115	80	本発明
116	76	本発明

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
第一水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/m ²
反転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
前漂白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
漂白	6分	38℃	12リットル	220ミリリットル/m ²
定着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/m ²
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/m ²
最終リンス	1分	25℃	2リットル	1100ミリリットル/m ²

【0115】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸ナトリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル		
3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0mg	—

ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	9.60	9.60
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。	【0116】	
〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		タンク液に
・5ナトリウム塩	3.0 g	に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15ミリリットル	
水を加えて	1000ミリリットル	
pH	6.00	
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	【0117】	
〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニル)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン		
・3/2硫酸・1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	12.00
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。	【0118】	
〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・		
2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	【0119】	
〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・		
2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム		
・2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	【0120】	
〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕

チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
水を加えて	1000ミリリットル	"
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0121】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0122】実施例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー印画紙(試料201)を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

第三層塗布液調製

マゼンタカプラー (ExM) 120.0 g、色像安定剤 (Cpd-5) 100.0 g、色像安定剤 (Cpd-6) 10.0 gを、色像安定剤 (Cpd-7) 10.0 g、色像安定剤 (Cpd-8) 80.0 g、溶媒 (Sol-3) 500 g、及び酢酸エチル360mlに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム60ml及びクエン酸10gを含む16%ゼラチン水溶液2000gに乳化分散させて乳化分散物Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤B(立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤Bと0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を粒子表面の一部に局在含有させ、残りが塩化銀であるハロゲン化銀粒子からなる)が調製される。この乳剤には下記に示す緑感性増感色素D、EおよびFが銀1モル当り大サイズ乳剤Bに対しては、それぞれ 3.0×10^{-4} 、 4.0×10^{-5} モル、 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤Bに対しては、それぞれ 3.6×10^{-4} 、 7.0×10^{-5} モル、 2.8×10^{-4} モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感と金増感が添加して行われた。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤Bとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第三層塗布液を調製した。

【0123】第三層以外の第一層から第七層用の塗布液も第三層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にCpd-12、Cpd-13、Cpd-14とCpd-15をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、50

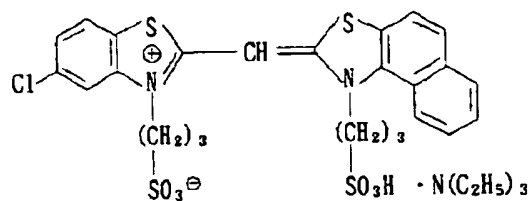
mg/m²および10.0mg/m²となるように添加した。各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

【0124】

【化35】

増感色素A



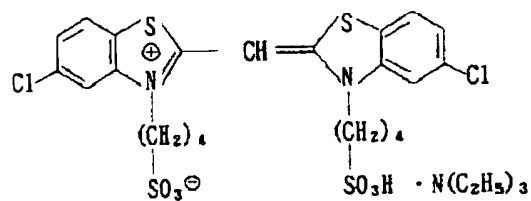
【0125】（ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 1.4×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 1.7×10^{-4} モル添加した。）

緑感性乳剤層

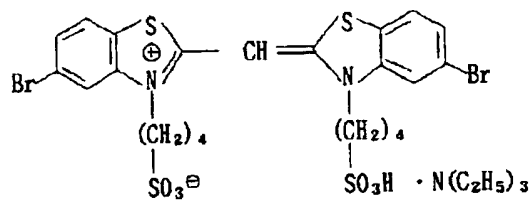
【0126】

【化36】

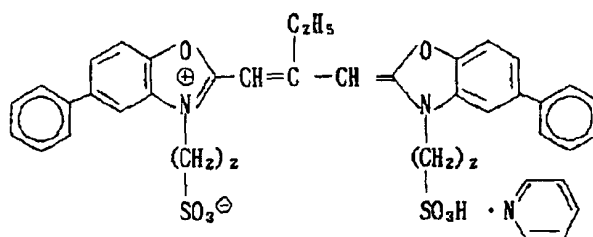
増感色素B



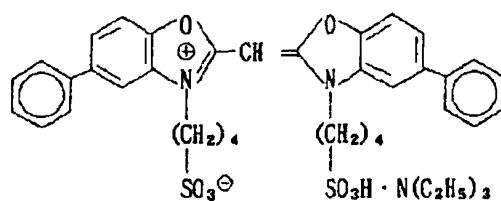
増感色素C



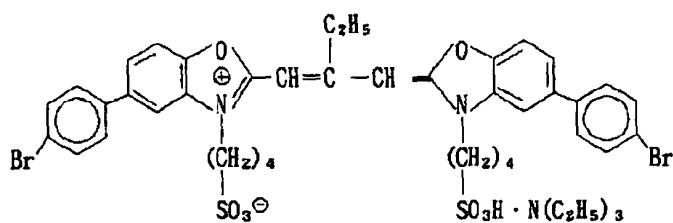
増感色素D



増感色素E



増感色素F



【0127】（増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

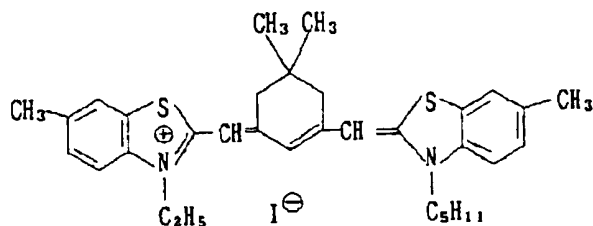
たり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。）

赤感性乳剤層

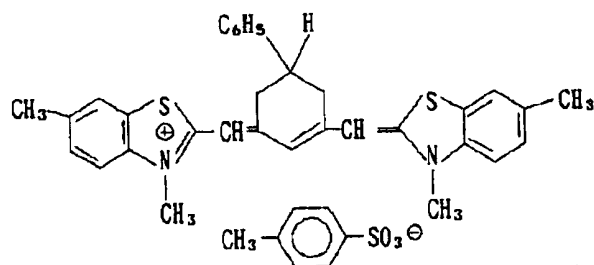
【0128】

【化37】

増感色素G



増感色素H



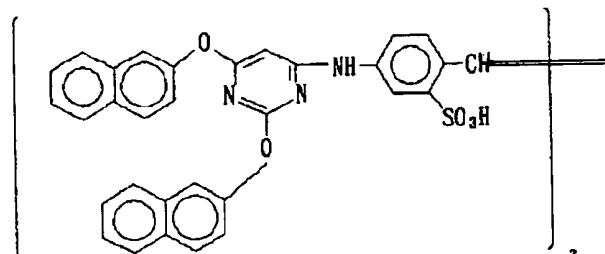
【0129】ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤
に対しては各々 5.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤
に対しては 8.0×10^{-5} モル添加した。）

【0130】更に、下記の化合物をハロゲン化銀1モル

当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。

【0131】

【化38】

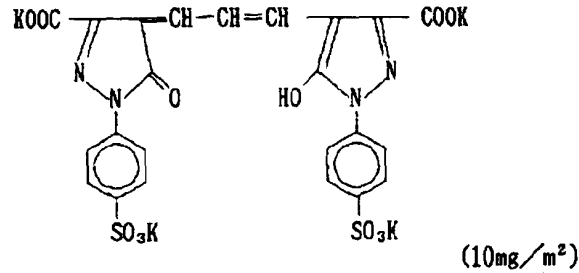


【0132】また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性
乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-
5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1
モル当たり 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モル、
 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第4
層、第六層および第七層にもそれぞれ 0.2 mg/m^2 、
 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるよう
添加した。また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、

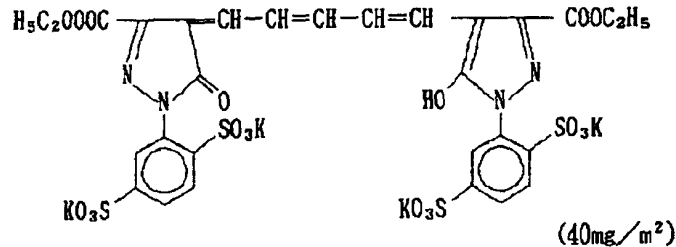
4-ヒドロキシ-6²-メチル-1,3,3a,7-テト
ラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、
 1×10^{-4} モルと 2×10^{-4} モル添加した。また、イラジ
エーション防止のために、乳剤層に下記の染料（カッ
コ内は塗布量を表す）を添加した。

【0133】

【化39】



および



【0134】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

ポリエチレンラミネート紙〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂)と青味染料(群青)を含む〕

【0136】

【0135】支持体

第一層(青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤Aと0.

70μmの小サイズ乳剤Aの3:7混合物(銀モル比)。

粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて0.05mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて0.5mg含有させた。)

	0.24
ゼラチン	1.33
イエローカプラー(E x Y)	0.61
色像安定剤(C p d-1)	0.08
色像安定剤(C p d-2)	0.04
色像安定剤(C p d-3)	0.08
溶媒(S o l v-1)	0.22

【0137】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.09
混色防止剤(C p d-4)	0.11
溶媒(S o l v-1)	0.07
溶媒(S o l v-2)	0.25
溶媒(S o l v-3)	0.19
溶媒(S o l v-7)	0.09

【0138】

第三層(緑感性乳剤層)

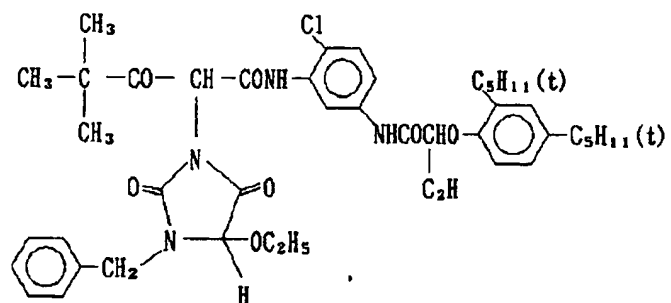
塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤Bと、

0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(A gモル比)。

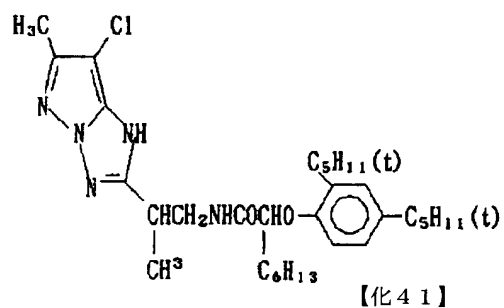
粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08、各サイズ乳剤と

	もAgBr 0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含 有させた)	0.11
	ゼラチン	1.19
	マゼンタカプラー (ExM)	0.12
	色像安定剤 (Cpd-5)	0.10
	色像安定剤 (Cpd-6)	0.01
	色像安定剤 (Cpd-7)	0.08
	色像安定剤 (Cpd-8)	0.01
	溶媒 (Solv-3)	0.50
【0139】	第四層 (混色防止層)	
	ゼラチン	0.77
	混色防止剤 (Cpd-4)	0.08
	溶媒 (Solv-1)	0.05
	溶媒 (Solv-2)	0.18
	溶媒 (Solv-3)	0.14
	溶媒 (Solv-7)	0.06
【0140】	第五層 (赤感性乳剤層)	
	塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ0.50 μ mの大サイズ乳剤Cと、 0.41 μ mの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物 (Agモル比)。 粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤と もAgBr 0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含 有させた)	0.18
	ゼラチン	0.80
	シアンカプラー (ExC)	0.28
	紫外線吸収剤 (UV-3)	0.19
	色像安定剤 (Cpd-1)	0.24
	色像安定剤 (Cpd-6)	0.01
	色像安定剤 (Cpd-8)	0.01
	色像安定剤 (Cpd-9)	0.04
	色像安定剤 (Cpd-10)	0.01
	溶媒 (Solv-1)	0.01
	溶媒 (Solv-6)	0.21
【0141】	第六層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0.64
	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.39
	色像安定剤 (Cpd-7)	0.05
	溶媒 (Solv-8)	0.05
【0142】	第七層 (保護層)	
	ゼラチン	0.1
	ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
	流動パラフィン	0.02
	界面活性剤 (Cpd-11)	0.01
【0143】		
	【化40】	

(E x Y) イエローカプラー



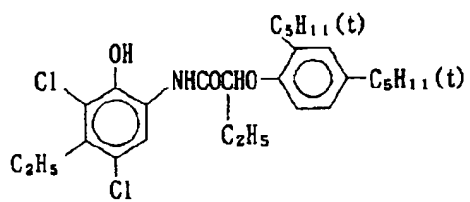
(E x M) マゼンタカプラー



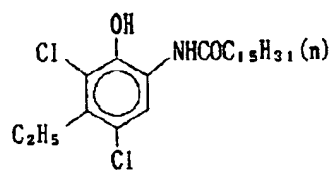
【 0 1 4 4 】

【 化 4 1 】

(E x C) シアンカプラー

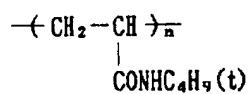


と



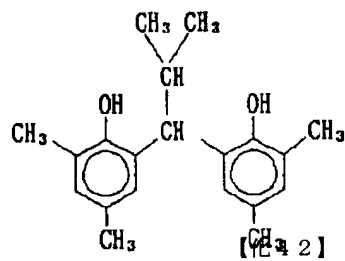
との25 : 75の混合物 (モル比)

(C p d - 1) 色像安定剤



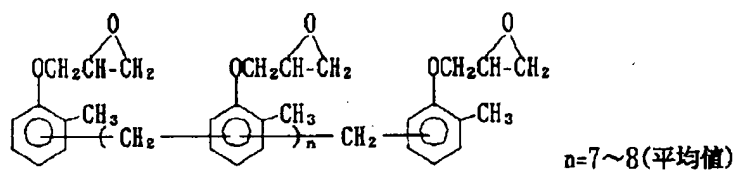
数平均分子量 60,000

(C p d - 2) 色像安定剤



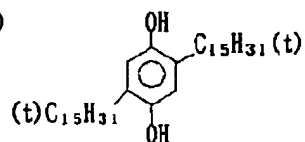
【0145】

(Cpd-3) 色像安定剂

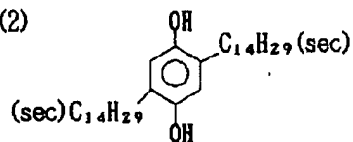


(Cpd-4) 混色防止剂

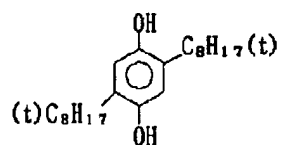
(1)



(2)

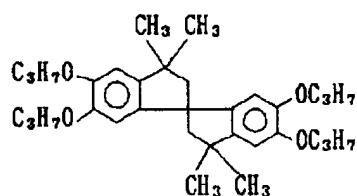


(3)

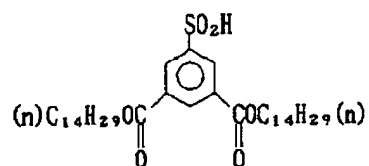


(1):(2):(3) の1:1:1 混合物 (重量比)

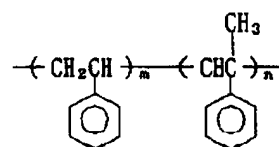
(Cpd-5) 色像安定剂



(Cpd-6) 色像安定剂



(Cpd-7) 色像安定剂



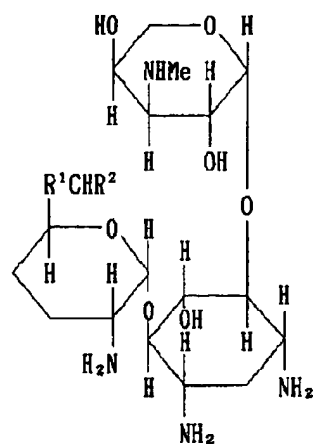
数平均分子量 600

$n/n=9/1$

【0146】

【化43】

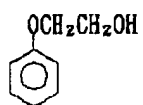
(Cpd-14) 防腐剤



	R ¹	R ²
a	-Me	-NHMe
b	-Me	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHMe

a, b, c, d の1:1:1:1 混合物

(Cpd-15) 防腐剤

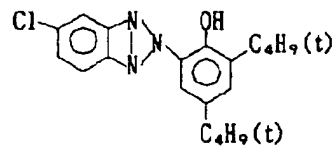


【0148】

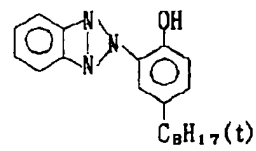
【化45】

(UV-2) 紫外線吸収剤

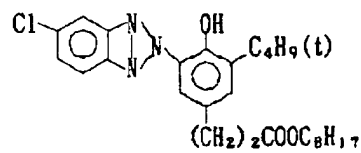
(1)



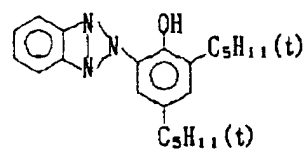
(2)



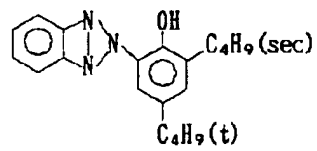
(3)



(4)



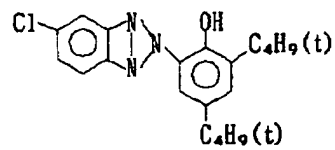
(5)



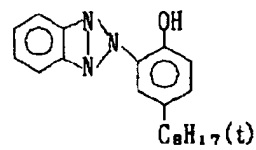
(1) : (2) : (3) : (4) : (5) の1:2:2:3:1 の混合物
(重量比)

(UV-3) 紫外線吸収剤

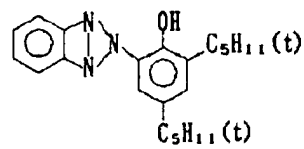
(1)



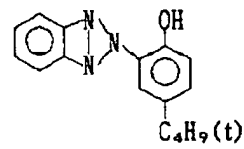
(2)



(3)



(4)

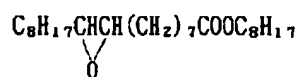


(1) : (2) : (3) : (4) の1:3:2:1 の混合物(重量比)

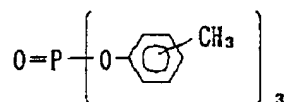
【0149】

【化46】

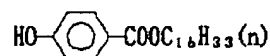
(Solv-1) 溶媒



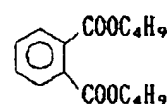
(Solv-3) 溶媒



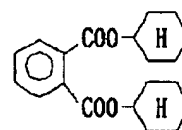
(Solv-7) 溶媒



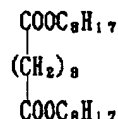
(Solv-2) 溶媒



(Solv-6) 溶媒



(Solv-8) 溶媒



【0150】第三層のカプラー (E x M) を表 7 に示すとおり変更した以外は同様にして試料 202 から 215 を作成した。カプラーは (E x M) と等しいモル数になるよう塗布した。

【0151】

【表 7】

表 7

試料	カプラー	備考
201	MC-1	比較例
202	MC-2	比較例
203	MC-3	比較例
204	MC-4	比較例
205	MC-6	比較例
206	M-1	本発明
207	M-2	本発明
208	M-4	本発明
209	M-6	本発明
210	M-12	本発明
211	M-13	本発明
212	M-14	本発明
213	M-16	本発明
214	M-24	本発明
215	M-27	本発明

【0152】試料 201 から 215 に感光計 (富士写真フイルム株式会社製 FWH 型、光源の色温度 3200 K) を使用して階調露光し、下記の現像処理を施して最大濃度部のマゼンタ濃度を測定した。また、現像後の試料を 70℃-80%RH の雰囲気中で 2 ヶ月保存し、ステイン (白地部分のイエロー濃度) の変化を観察した。結果を表 8 に示す。本発明のカプラーは比較化合物に対して高い発色性を有しており、かつ画像の堅牢性に優れていた。

【0153】

【表 8】

表 8

試 料	最大濃度部の マゼンタ濃度	白地部分イエロー 濃度変化 (ステイン)	備考
201	1.67	0.36	比較例
202	1.75	0.31	比較例
203	1.84	0.32	比較例
204	1.42	0.29	比較例
205	1.64	0.27	比較例
206	2.21	0.24	本発明
207	2.01	0.20	本発明
208	2.03	0.21	本発明
209	2.10	0.23	本発明
210	2.13	0.24	本発明
211	2.07	0.24	本発明
212	2.16	0.22	本発明
213	2.18	0.24	本発明
214	2.13	0.20	本発明
215	2.15	0.21	本発明

【0154】

処理工程
カラー現像
漂白定着
リンス(1)

温 度	時 間	リンス(2)	3-5℃	30秒
38.5℃	45秒	リンス(3)	35℃	30秒
35℃	45秒	乾 燥	80℃	60秒
35℃	30秒			

【0155】各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800ml	800ml
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	—
臭化カリウム	0.03g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤 (WHITEX 4、住友化学製)	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	5.0g	10.0g
トリイソプロピルナフタリン (β) スルホン酸ナトリウム	0.1g	0.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて)	10.00	11.00

【0156】

漂白定着液	タンク液	補充液
-------	------	-----

水	600ml	150ml
チオ硫酸アンモニウム (700g/リットル)	93ml	230ml
亜硫酸アンモニウム	40g	100g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	55g	135g
エチレンジアミン四酢酸	5g	12.5g
硝酸 (67%)	30g	65g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃/酢酸及びアンモニア水にて)	5.8	5.6

【0157】

リンス液 (タンク液と補充液は同じ)

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g
脱イオン水 (導電率 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)	1000ml
pH	6.5

【0158】

度の画像を与え、かつ画像の保存安定性にも優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られる。

【発明の効果】 本発明によれば、発色性が良好で高い濃